

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS PEREIRA DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE POLIPROPILENO MALEATADO VIA
EXTRUSÃO REATIVA PARA REFORÇO MECÂNICO EM COMPÓSITOS**

**CURITIBA
2011**

LUCAS PEREIRA DOS SANTOS

**OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE POLIPROPILENO MALEATADO VIA
EXTRUSÃO REATIVA PARA REFORÇO MECÂNICO EM COMPÓSITOS**

**Dissertação apresentada como requisito
para obter o título de mestre em engenharia
mecânica do Curso de Mestrado em
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal do Paraná, na área de concentração
Manufatura.**

**Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Thais Helena
Sydenstricker Flores-Sahagun**

**CURITIBA
2011**

TERMO DE APROVAÇÃO

LUCAS PEREIRA DOS SANTOS

OTIMIZAÇÃO DA PREPARAÇÃO DE POLIPROPILENO MALEATADO VIA
EXTRUSÃO REATIVA PARA REFORÇO MECÂNICO EM COMPÓSITOS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

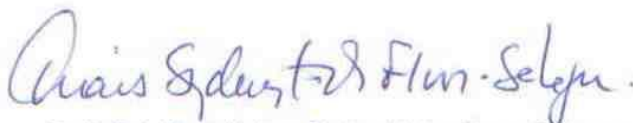
Banca Examinadora:



Prof.^a. Dr.^a. Mônica Regina da Costa Marques
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Adriano Scheid
Universidade Federal do Paraná



Prof.^a. Dr.^a. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun
Universidade Federal do Paraná
Presidente



Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 02 de setembro de 2011.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por ter tido essa oportunidade de crescimento profissional e de ter desenvolvido esse trabalho que me ajudou a aprender muita coisa nova e que será de grande valor na minha vida profissional.

Também gostaria de agradecer a professora Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun por ter me convidado para ser seu aluno de mestrado e por toda a sua ajuda e apoio ao longo do desenvolvimento desse trabalho, e também agradeço ao seu marido Hector pelo companheirismo. Agradeço também ao professor Kestur G. Satyanarayana pelos conselhos e ajuda.

Um agradecimento especial vai para toda a minha família: os meus pais Jarbas e Tanya, meus irmãos Leandro, Alexandre e minhas sobrinhas Isabela e Isadora que são muito queridas e motivo de muita alegria. Outro agradecimento especial vai para minha namorada Juliana Santos que sempre me deu apoio, carinho, companheira para todas as horas e que me faz uma pessoa mais feliz. Também gostaria de agradecer a todos os meus amigos presentes e ausentes da minha vida.

Não posso deixar de esquecer meus colegas e amigos de laboratório pela grande ajuda e companheirismo: Alcenir Pablo, Felipe Jedyn, Ernani Trombetta, Roberta Paye Bara, Rodrigo Lucas e Kakau.

Agradeço também a todos os estudantes e profissionais da UFPR dos diferentes laboratórios em que precisei fazer análises e que se propuseram a me ajudar.

Muito obrigado a todos!!!

RESUMO

É relatado que aproximadamente 38% do total de 1.867.670 hectares de floresta de Pinus plantada no Brasil estão no Paraná e que apenas 30 a 60% das árvores, dependendo da empresa, são transformadas em produtos de madeira. Assim, os resíduos dessas árvores representam uma grande quantidade de madeira sem uma utilização apropriada, sendo a serragem um desses resíduos. Chapas de madeira são extensivamente usadas em indústrias da construção civil e de móveis. Desta forma, um possível uso da serragem obtida das árvores de Pinus pode ser o desenvolvimento de polímeros reforçados (compósitos) com vantagens tais como substituição de fibras sintéticas de fonte não renovável e mais caras na produção de compósitos, utilização de resíduos e/ou recursos de fonte renovável e desenvolvimento de materiais mais amigáveis ambientalmente. Neste trabalho é apresentada a preparação e a caracterização de compósitos de polipropileno reforçados por fibras de madeira de Pinus (serragem). Amostras de polipropileno maleatado (PMMA), usado como compatibilizantes, foram preparadas através de extrusão reativa usando 0,5 ou 1,0 % p/p de anidrido maleico, na presença ou não de um peróxido orgânico (peróxido de dicumila ou benzoíla). Essas amostras foram caracterizadas através da determinação do índice de fluidez e por espectroscopia na região do infravermelho. Compósitos de polipropileno (PP)/serragem foram preparados com diferentes quantidades de serragem (20, 30 ou 35% p/p), via extrusão, com o uso de uma etapa prévia de revestimento das fibras de madeira com uma mistura de PMMA/PP, com o intuito de maximizar o efeito do compatibilizante e melhorar a dispersão das fibras na matriz. Corpos de prova de tração, impacto e flexão foram preparados por compressão. Testes de absorção de água, tração, impacto e flexão foram realizados e a densidade dos compósitos foi determinada. Micrografias de MEV da superfície de ruptura de corpos de prova de tração foram feitas para avaliar a adesão das fibras de madeira na matriz de polipropileno. O objetivo principal deste trabalho foi otimizar a produção de compósitos PP/serragem através do uso do compatibilizante e processo de extrusão mais eficientes, com ou sem revestimento das fibras. Os melhores resultados obtidos foram com amostras de PPMA que apresentaram maiores índices de fluidez, devido à sua maior capacidade de molhabilidade das fibras e melhor incorporação à matriz. Também foi comprovado que o recobrimento de fibras é fundamental para garantir a aderência na interface PPMA/serragem e melhorar sua dispersão na matriz, promovendo melhor reforço.

Palavras-chaves: Serragem. Polipropileno. PPMA. Compósitos. Extrusão reativa.

ABSTRACT

It is reported that about 38% of the total 1,867,670 hectares of planted pine forests in Brazil are in the state of Parana and that only 30 to 60% of the trees, depending on the company, are transformed into wood products. Therefore, residues from these trees represent a large amount of wood without an appropriate utilization, sawdust being one of them. Wood based fiberboards are used extensively in building and furniture industries. Hence, one possible use of sawdust obtained from pine trees can be in the development of reinforced polymers (composites) with advantages such as substitution of non-renewable source and expensive synthetic fibers in composites production, utilization of waste and/or renewable resources and development of more environmental friendly materials. In this work it is presented the preparation and characterization of composites of polypropylene reinforced with pine wood fibers (sawdust). Maleated polypropylene (MAPP) samples, used as compatibilizers, were prepared through reactive extrusion using 0.5 or 1.0 % w/w of maleic anhydride, with or without organic peroxides (dycumil or benzoyl peroxides). These samples were characterized through melt flow index and by infrared spectroscopy. Polypropylene (PP)/sawdust composites were prepared with different amounts of sawdust (20, 30 or 35% w/w) through extrusion with the use of a previous coating step of the wood fibers with a MAPP/PP mixture, in order to maximize the compatibilizer effect and to improve the fibers dispersion into the PP matrix. Tensile, impact and flexural specimen were prepared through compression molding. Water absorption, tensile, impact and flexural tests were carried-out and the density of composites was determined. SEM micrographs of the surface of tensile test specimen were taken to evaluate the wood fiber adhesion to the PP matrix. The main purpose of this work was to optimize the production of PP/sawdust composites through the use of the more efficient compatibilizer and extrusion process, with or without fibers coating. The best results were obtained when samples of PPMA that showed higher melt flow index were used, due to its higher wettability of fibers and incorporation into the matrix. It was also proven that the fiber coating is essential to ensure adhesion in the interface MAPP/sawdust and to improve its dispersion in the matrix, promoting a better reinforcement.

Keywords: Sawdust. Polypropylene. MAPP. Composites. Reactive extrusion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Alguns exemplos de produtos feitos com compósitos plástico/madeira: a) bancos de praça; b) passarelas; c) decks para piscina; d) dormentes.....	18
FIGURA 2 - Crescimento na demanda por fibras naturais para uso em compósitos no ano 2000.	19
FIGURA 3 - Crescimento no número de patentes depositadas nos EUA de 1975 a 2000 relacionadas com materiais e processos de compósitos termoplásticos com madeira.	20
FIGURA 4 - Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico (PPMA).	21
FIGURA 5 - Possíveis mecanismos de reação da graftização do PPMA.....	26
FIGURA 6 - Cadeias poliméricas isotática, sindiotática e atática.....	27
FIGURA 7 - Reação para preparar polipropileno.	29
FIGURA 8 - Figuras dos esferocristais de polipropilenos de reologia controlada feitas por microscopia de luz polarizada. a) Polipropileno original; b) PP preparado com 0,02% p/p de peróxido; c) PP preparado com 0,04% p/p de peróxido; d) PP preparado com 0,06% p/p de peróxido; E) PP preparado com 0,08% p/p de peróxido.	35
FIGURA 9 - Efeito da concentração de peróxido sobre o índice de fluidez na resina produzida.....	37
FIGURA 10 - Ponto de fusão de polipropilenos de reologia controlada em três níveis de resfriamento.	37
FIGURA 11 - Temperatura de cristalização de polipropilenos de reologia controlada em três níveis de resfriamento.	38
FIGURA 12 - Efeito da concentração de peróxido sobre a força de impacto das amostras.....	39
FIGURA 13 - Diagrama esquemático de uma extrusora.	41
FIGURA 14 - Vista do parafuso na seção de dosagem de uma extrusora sem ventilação (24:1). O fundido quente flui a jusante dos filamentos de mistura, onde uma queda brusca de pressão ocorre. A área entre os filamentos de mistura e a	

trajetória é corroída como resultado de uma explosão de vapor e formação de ácido acético da hemicelulose do material..	42
FIGURA 15 - Extrusora da marca Teck Tril utilizada no trabalho	45
FIGURA 16 - Extrusão reativa dos compatibilizantes.	46
FIGURA 17 - Prensa hidráulica com aquecimento da marca Solab modelo SL099.....	55
FIGURA 18 - Instron modelo 5567, utilizada nos ensaios de tração.	57
FIGURA 19 - EMIC modelo DL – 2000, utilizada nos ensaios de flexão.....	57
FIGURA 20 - Pêndulo de impacto da marca Pantec modelo PW-4.	58
FIGURA 21 - Resultados das análises de infravermelho por ATR das amostras de PPMA.	62
FIGURA 22 - Resultado da análise granulométrica da serragem.	66
FIGURA 23 - Tensão máxima dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.....	72
FIGURA 24 - Tensão de ruptura dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.....	72
FIGURA 25 - Módulo de Young dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.	74
FIGURA 26 - Deformação dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.....	75
FIGURA 27 - Tensão máxima dos compósitos obtidos nos ensaios de flexão.	76
FIGURA 28 - Resultados dos ensaios de impacto realizados nos materiais.	77
FIGURA 29 - Quantidade de água em peso absorvida pelos compósitos no período de 24 horas.	80
FIGURA 30 - Morfologia de fibras de madeira: (a) A distribuição de tamanho diferente de fibra (x200), (b) estrutura de superfície da fibra (200), (c) Seção transversal de uma fibra mostrando a estrutura celular (1000)..	82
FIGURA 31 - MEV de compósito sem reforço de PPMA. (a) 44x ;(b) 200x.	82
FIGURA 32 - MEV de compósito com reforço de PPMA. (a) 44x ;(b) 200x.	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Breve descrição sobre os tipos de polipropileno.....	29
TABELA 2 - Tipo de catalisador versus estereoquímica do PP.....	31
TABELA 3 - Variação do peso molecular (Mw) e da temperatura de fusão (Tm) de polipropilenos com a estrutura do ligante do catalisador (l)	31
TABELA 4 - Comparação entre dois polímeros de baixo ponto de fusão.....	33
TABELA 5 - O efeito da temperatura sobre o índice de fluidez do polipropileno degradado na rotação de 30 rpm em diferentes quantidades de peróxido.	36
TABELA 6 - O efeito da rotação da rosca sobre o índice de fluidez do polipropileno degradado na temperatura constante (T1) com diferentes quantidades de peróxido.....	36
TABELA 7 - Propriedades mecânicas de polipropilenos de reologia controlada.	38
TABELA 8 . Distribuição das florestas plantadas com Pinus e Eucalipto no Brasil em 2008.	40
TABELA 9 - Propriedades do polipropileno da marca Brasken H 503.....	43
TABELA 10 - Amostras preparadas e suas composições de reagentes utilizadas na graftização do PP.	60
TABELA 11 - Condições de processamento na extrusão reativa para cada amostra de PPMA. ...	61
TABELA 12 - Comparação qualitativa entre as amostras de PPMA.	63
TABELA 13 - Índice de fluidez das amostras de PPMA preparadas.	64
TABELA 14 - Resumo das características das amostras de PPMA produzidas.	65
TABELA 15 - Resultados da análise química e de solubilidade da serragem.	67
TABELA 16 - Composição dos compósitos preparados no trabalho.....	68
TABELA 17 - Densidades experimentais e teóricas dos compósitos produzidos.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

ABRAF	Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas
ATR	Espectroscopia por refletância total atenuada
BP	Peróxido de Benzoíla
CR-PP	Polipropileno de Reologia Controlada
DCP	Peróxido de Dicumila
ESCA	Espectroscopia eletrônica para Análise Química
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
iPP	Polipropileno isotático
L/D	Relação de comprimento e diâmetro da rosca da extrusora
MAH	Anidrido maleico
MDF	Placa de fibra de madeira de média densidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de Fluidéz
Mn	Massa molar média numérica
Mw	Massa molar média por peso
PP	Polipropileno
PPMA	Polipropileno-g-anidrido maleico
PVC	Cloreto de Polivinila
TAPPI	Associação Técnica do Indústria de Polpa e Papel
Tg	Temperatura de Vidrificação
Tm	Temperatura de Fusão
WPC	Compósitos de Plástico-Madeira

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM MADEIRA	17
3.1.1. Histórico	17
3.1.2 Vantagens do material compósito	17
3.1.3 Mercado consumidor	18
3.2 A ADESÃO FIBRA-MATRIZ	20
3.2.1 Adição de compatibilizantes	20
3.2.2 Transcristalinidade em compósitos	22
3.2.2.1 <i>Transcristalinidade no Polipropileno</i>	22
3.2.2.2 <i>Transcristalinidade em compósitos fibra/termoplástico</i>	23
3.2.2.3 <i>Importância da Interface</i>	23
3.2.3 Graftização via reação radicalar.....	24
3.3 A MATRIZ POLIMÉRICA.....	26
3.3.1 O polipropileno	26
3.3.2 Tipos de polipropileno	28
3.3.3 Processo de produção.....	29
3.3.4 Produção de polipropileno a partir de catalisadores metalocênicos.....	30
3.3.4.1 <i>Introdução</i>	30
3.3.4.2 <i>Fatores de influência nos catalisadores metalocênicos</i>	30
3.3.4.3 <i>Comparação entre catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos</i>	32
3.3.5 Propriedades físicas	33

3.4 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO VIA PERÓXIDO	34
3.4.1 A utilização de peróxidos na produção de PP	34
3.4.2 Efeito das condições de processamento sobre a degradação do PP	35
3.4.3 Propriedades reológicas	36
3.4.4 Propriedades térmicas.....	37
3.4.5 Propriedades mecânicas	38
3.5 A SERRAGEM	39
3.5.1 Os resíduos da indústria madeireira.....	39
3.5.2 A madeira de pinus no Brasil.....	40
3.6 A EXTRUSORA.....	41
3.6.1 O processo de extrusão	41
3.6. 2 Corrosão do parafuso da extrusora pela serragem	42
4 MATERIAIS.....	43
4.1 SERRAGEM.....	43
4.2 POLIPROPILENO	43
4.3 ANIDRIDO MALEICO	43
4.4 PERÓXIDOS ORGÂNICOS	44
5 PARTE EXPERIMENTAL	45
5.1 PREPARAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES.....	45
5.2 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO DOS COMPATIBILIZANTES	46
5.2.1 Preparação das amostras	46
5.2.2 Análise por espectroscopia de ATR	46
5.3 ANÁLISE DA SERRAGEM.....	47
5.3.1 Granulometria.....	47
5.3.2 Análise química	47
5.3.2.1 <i>Determinação do teor de umidade</i>	47
5.3.2.2 <i>Determinação do teor de cinzas</i>	48

5.3.2.3 Solubilidade em água fria	48
5.3.2.4 Solubilidade em água quente	49
5.3.2.5 Solubilidade em solução de NaOH a 1%.....	49
5.3.2.6 Teor de extrativos etanol/tolueno	50
5.3.2.7 Teor de extrativos totais	51
5.3.2.8 Teor de lignina insolúvel	51
5.3.2.9 Teor de lignina solúvel	52
5.3.2.10 Teor de α -celulose e hemicelulose.....	52
5.3.2.10.1 Deslignificação das amostras	52
5.3.2.10.2 Determinação da α -celulose.....	53
5.3.2.10.3 Determinação da hemicelulose	53
5.4 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	54
5.4.1 Preparação da serragem.....	54
5.4.2 Recobrimento da serragem	54
5.4.3 Preparação dos compósitos	54
5.5 ENSAIOS MECÂNICOS.....	55
5.5.1 Preparação dos corpos de prova	55
5.5.2 Densidade dos materiais	56
5.5.3 Ensaio de tração.....	56
5.5.4 Ensaio de flexão	57
5.5.5 Ensaio de impacto	58
5.6 TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	58
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	59
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
6.1 ANÁLISE DOS COMPATIBILIZANTES.....	60
6.1.1 Amostras de PPMA	60
6.1.2 Infravermelho das amostras	61

6.1.3 Índice de fluidez das amostras	64
6.2 ANÁLISE DA SERRAGEM.....	66
6.3 COMPÓSITOS PRODUZIDOS	67
6.4 DENSIDADE DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS.....	68
6.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	72
6.5.1 Tensão máxima e de ruptura.....	72
6.5.2 Módulo de Young	74
6.5.3 Deformação nos ensaios de tração	75
6.6 ENSAIOS DE FLEXÃO	76
6.7 ENSAIOS DE IMPACTO	77
6.8 ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	80
6.9 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	81
6.9.1 Micrografias da serragem.....	81
6.9.2 Micrografias dos compósitos	82
7 CONCLUSÃO	84
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o sistema de produção e consumo é considerado como um dos grandes responsáveis pelos problemas de poluição e de suas conseqüências tanto no meio ambiente, quanto na sociedade. Os problemas aparecem desde o momento da extração dos recursos naturais, passando pela fabricação e pelo uso de bens de consumo na sociedade, finalizando, na disposição de resíduos.

Os resíduos poliméricos gerados pela sociedade representam um grande problema ambiental, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disto, quando descartados em lugares inadequados, causam um impacto ainda maior ao meio ambiente.

Na indústria madeireira a situação não é diferente, a ineficiência na obtenção da matéria prima, assim como na fase de produção dos produtos e descarte dos produtos no fim de sua vida útil, representam uma grande exploração dos recursos madeireiros, principalmente das florestas nativas, levando à grande devastação e a uma grande geração de resíduos.

Atualmente a pesquisa na área de novos materiais é muito intensa e a competição na indústria, visando à obtenção de materiais que atendam as expectativas econômicas e a preservação do meio ambiente, leva à alternativa da utilização de fibras vegetais como reforço de plásticos, sendo uma solução viável tanto para o problema da utilização de resíduos poliméricos quanto para o reaproveitamento dos resíduos das indústrias madeireiras. Essa classe de materiais é denominada de compósitos, que pode ser entendido como sendo um material conjugado formado por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica como matriz e outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras.

Uma grande vantagem nesses tipos de materiais está na sua produção, que dentre outras características apresenta: facilidade de moldagem, permitindo a obtenção de formas complexas com ótimo acabamento, e leveza. Podem substituir metais como o aço ou alumínio e as madeiras em aplicações de uso geral na fabricação de móveis, utensílios domésticos, construção civil, indústria, dentre outras aplicações.

O Paraná ocupa o terceiro lugar no Brasil dentre os produtores de Pinus do Brasil, ocupando 38% do total. Consequentemente gera continuamente uma grande quantidade de resíduos de madeira que na maioria das vezes são descartados de forma imprópria. Sendo assim, a região torna-se apropriada para produção de materiais compósitos de polímero/fibra natural, devido à grande fonte de matéria-prima gerada pelas indústrias madeireiras e também pela grande quantidade de resíduos poliméricos gerados principalmente pelas grandes cidades do estado.

No presente trabalho foram produzidos compósitos via extrusão, utilizando serragem de pinus, polipropileno e como agente de acoplamento polipropileno maleatado (PPMA) preparado via extrusão reativa. O PPMA não é produzido comercialmente no Brasil, e por isso foi produzido em nosso laboratório para utilização no trabalho, o qual foi produzido via extrusão reativa do PP com anidrido maleico, nas concentrações de 0,5 e 1,0% m/m, na presença ou não de peróxido orgânico (peróxido de benzoíla ou peróxido de dicumila, nas quantidades de 0,5 ou 1,0%), cuja função é agir como radicais livres, facilitando a incorporação de funcionalidades pelo polipropileno e reduzir o peso molecular do polímero.

Neste trabalho, foram preparados compósitos PP/serragem a partir das diferentes amostras de PPMA nas quantidades de 20, 30 e 35% p/p de serragem utilizando 10% de material compatibilizante. Os materiais preparados foram submetidos a ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto e tiveram os seus resultados comparados, visando encontrar dentre as amostras de PPMA preparadas, àquela que proporcionasse o melhor reforço. Também foram realizadas micrografias na região de fratura dos materiais para verificar a adesão fibra-matriz, e testes de absorção de água dos materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desta dissertação é estudar a influência das características do polipropileno maleatado preparado via extrusão reativa sobre a resistência mecânica do material compósito PP/serragem.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar amostras de PPMA via extrusão reativa a partir do uso de anidrido maleico (0,5% ou 1% p/p) na presença ou não de dois tipos de peróxido (benzoíla e dicumila) nas concentrações de 0,5% e 1% p/p. O critério de avaliação das amostras de PPMA foram suas respostas em análises de espectroscopia de infravermelho e de índice de fluidez dos materiais.
- Preparar compósitos PP/serragem nas quantidades de 20, 30 e 35 % p/p de serragem utilizando as diferentes amostras de PPMA na quantidade de 10% em peso.
- Submeter corpos de prova dos compósitos preparados a ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto e então compará-los, visando encontrar dentre as amostras de PPMA preparadas àquela que proporcione o melhor reforço.
- Verificar a adesão fibra-matriz na região de fratura dos compósitos a partir de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Discutir os resultados obtidos comparando-se a densidade experimental dos compósitos com os valores teóricos, de forma a avaliar com maior precisão o teor de fibras nos materiais e seu real potencial de reforço.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSITOS TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM MADEIRA

3.1.1 Histórico

A preparação de compósitos de madeira com polímeros é uma prática antiga, particularmente em relação ao uso de resinas termofixas como uréia, fenol ou melamina com formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF (medium-density fiberboard). A utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, também já é conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira, conhecidos no mercado como woodstock®. Esses compósitos são extrusados e laminados em chapas para revestimento interno de portas e porta-malas de veículos em uso corrente. Durante pelo menos três décadas a tecnologia do woodstock® foi dominada por poucos técnicos especialistas não havendo maiores interesses acadêmicos no assunto. Trabalhos de cunho acadêmico, acompanhados por um grande número de patentes depositadas por grandes corporações do mercado de construção civil e automobilístico surgiram nos EUA nos anos 90, relacionando a utilização de resíduos de papel e madeira como cargas para termoplásticos (CORREA, A. C. *et al.*, 2003).

3.1.2 Vantagens do material compósito

Estudos revelam que a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos com inúmeras vantagens (ECKERT, C.H., 2000), dentre elas podemos citar:

- Maior resistência à umidade e deterioração ambiental;
- Resistência a pragas e insetos;
- Podem ser extrusados em perfis com formatos diversificados;
- Apresentam melhor estabilidade dimensional;
- Resistência ao empenamento e trincas;
- Possuem menor custo de manutenção de rotina;
- Maior durabilidade em ambientes agressivos como marinhos e de piscinas;

- São totalmente recicláveis e imitam em aspecto a madeira;
- Dispensam o uso de proteção superficial como tintas e vernizes.

3.1.3 Mercado consumidor

A maior fatia do mercado de WPC's ainda está na construção civil com materiais do tipo polietilenos, polipropilenos e PVC extrusados com resíduo de madeira, no formato de perfis para pisos e assoalhos, batentes de janelas, portas, revestimentos, dentre muitas outras aplicações (CORREA, A. C. *et al.*, 2003). Alguns exemplos desses produtos são apresentados na figura 1.

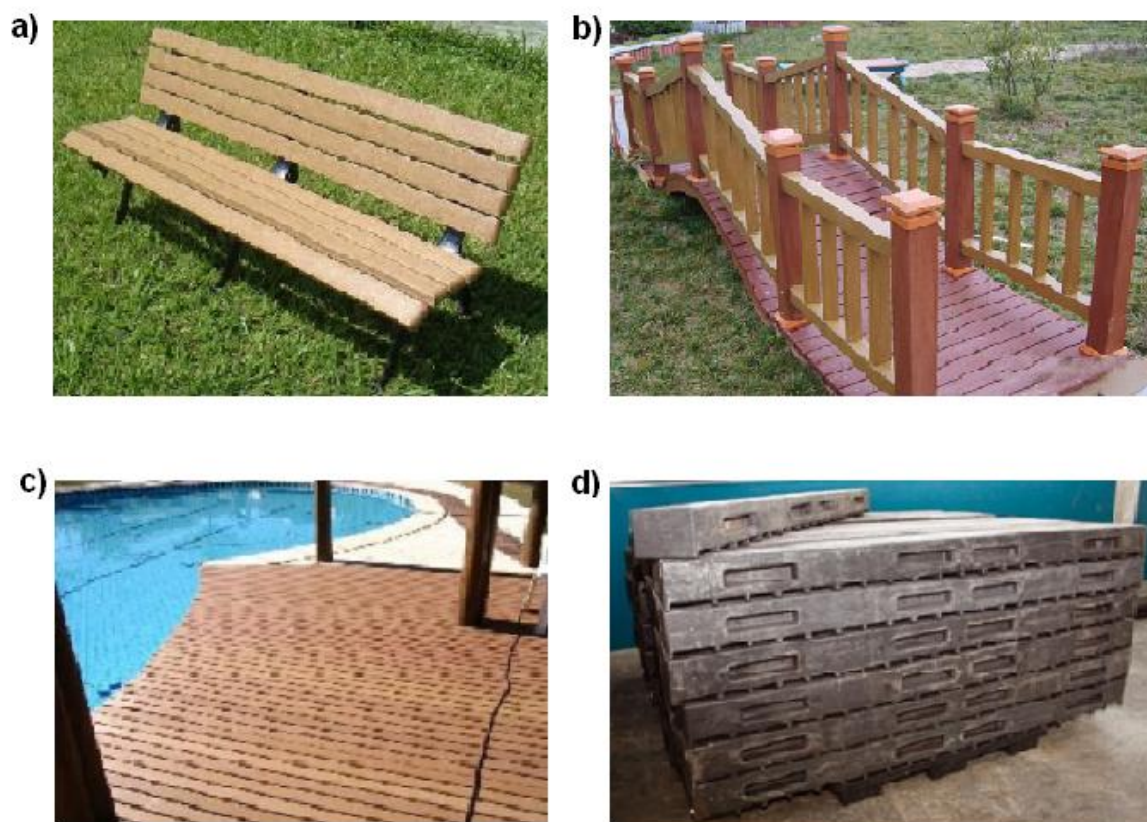


FIGURA 1 - Alguns exemplos de produtos feitos com compósitos plástico/madeira: a) bancos de praça; b) passarelas; c) decks para piscina; d) dormentes.
Fonte: QUIUMENTO, F.

Presume-se que as demandas por fibras naturais em compósitos plásticos tendem a crescer de 15 a 20% ao ano com uma taxa de crescimento de 15 a 20% em aplicações automotivas, e 50% ou mais em aplicações na área da construção (MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S., 2009). Outros mercados emergentes são as indústrias de produção de manufaturados comerciais tais como telhas, vasos

de plantas, móveis, e plataformas marinhas. O desenvolvimento de novos produtos compósitos a partir de matérias-primas naturais de fonte renovável tem um forte potencial na indústria, os quais geram economia de materiais cujas fontes são não-renováveis, que é o caso dos polímeros plásticos que são derivados do petróleo. Bledzki e Gassan (1999) têm assegurado que a qualidade da interface fibra-matriz é significativa para a aplicação de fibras naturais como reforço em plásticos. Métodos físicos e químicos podem ser usados para otimizar a interação na interface, o que gera uma melhora nas propriedades mecânicas do material compósito. A figura 2 mostra o crescimento na demanda por fibras naturais para uso em compósitos até o ano 2000, enquanto a figura 3 mostra o crescimento no número de patentes depositadas nos EUA relacionadas ao processamento de compósitos reforçados com fibras naturais, no período de 1975 ao ano 2000.

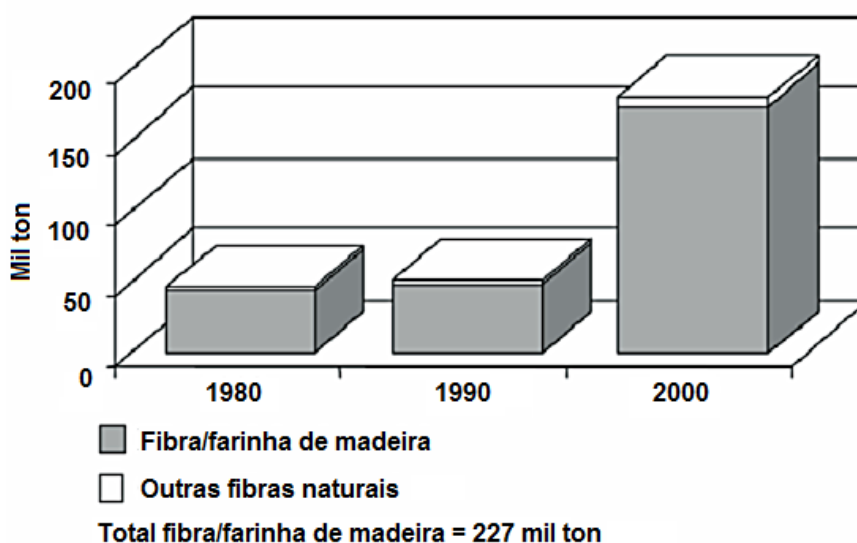


FIGURA 2 - Crescimento na demanda por fibras naturais para uso em compósitos no ano 2000.

Fonte: ECKERT, C.H., 2000.

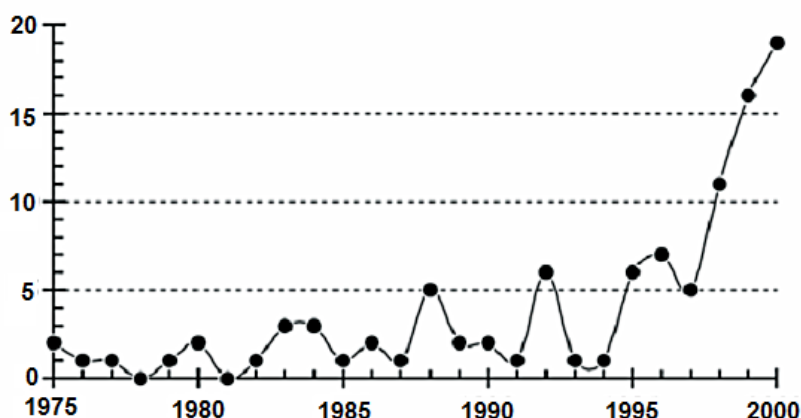


FIGURA 3 - Crescimento no número de patentes depositadas nos EUA de 1975 a 2000 relacionadas com materiais e processos de compósitos termoplásticos com madeira. Fonte: ENGLISH, B., 2000.

3.2 A ADESÃO FIBRA-MATRIZ

3.2.1 Adição de compatibilizantes

O principal problema de compósitos de fibra natural/polímero é a incompatibilidade entre as fibras naturais hidrofílicas e as matrizes hidrofóbicas. Por esse motivo é necessário o uso de compatibilizantes ou de agentes de acoplamento para melhorar a adesão entre as fibras e a matriz (ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.; 2004). Poliolefinas maleatadas são usadas para modificar quimicamente a matriz. Tal modificação da matriz desenvolve a interação entre os grupos anidridos dos agentes de acoplamento maleatados e os grupamentos hidroxilas das fibras naturais. Com o objetivo de produzir peças para engenharia, um estudo amplo sobre o efeito de diferentes agentes compatibilizantes tais como silanos (ELVY, S. B.; DENNIS, G. R.; LOO-TECH, 1995), polipropileno graftizado com anidrido maleico (KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K., 2004), isocianetos (KARMARKAR, A. *et al.*, 2007) , dentre outros, foram relatados na literatura.

Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica, que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforço da matriz pela fibra devido à transferência ineficiente de tensão na interface fibra-matriz. A formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio entre o anidrido maleico (MAH) do polipropileno maleatado

(PPMA) e as hidroxilas da celulose foram observadas por FTIR e ESCA. A Figura 4 mostra a provável reação de esterificação envolvida e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico - PPMA (CORREA, C. A. *et al.*, 2003).

Com relação as características do PPMA, as propriedades mecânicas dos compósitos são afetadas pela sua massa molar média em peso (M_w) e pelo seu grau de graftização (%). O PPMA com baixa massa molar média não se difunde suficientemente e não interage muito bem com a matriz de polipropileno, enquanto que o PPMA com M_w excessivamente alto pode não permitir que o agente de acoplamento resida na interface entre PPMA e a matriz de PP (HEE-SOO KIM *et al.*, 2007).

Um baixo grau de graftização do PPMA não oferece interação suficiente por ligação de hidrogênio entre o grupo anidrido do PPMA e o reforço natural, enquanto o alto grau de graftização do PPMA pode reter o agente de acoplamento muito perto da superfície hidrofílica e não permitir suficiente interação com a fase matriz contínua. As temperaturas de vidrificação (T_g) e de fusão (T_m) não apresentam mudanças significativas em compósitos de PP/fibra natural de acordo com o tipo de PPMA (HEE-SOO KIM *et al.*, 2007).

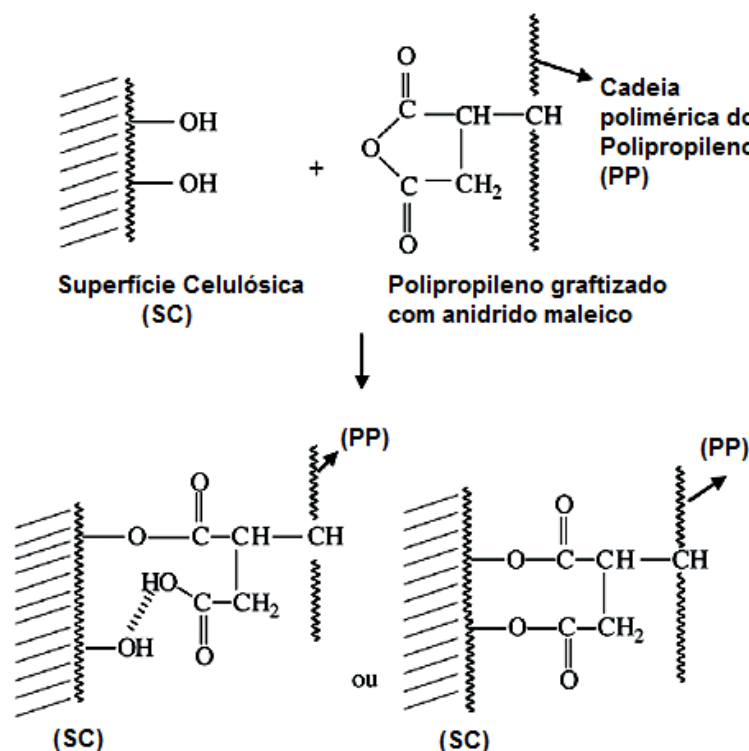


FIGURA 4 - Provável reação de esterificação e interações por pontes de hidrogênio da celulose com o polipropileno-g-anidrido maleico (PPMA).

Fonte: CORREA, C. A. *et al.*, 2003.

Acredita-se que o compatibilizante ideal para polipropileno reforçado com fibra celulósica deveria ser um copolímero de polipropileno-anidrido maleico (PPMA) contendo alto teor de MAH e viscosidade controlada através do tamanho e distribuição de tamanhos de cadeia. Teores de 0,5% em massa de MAH no PPMA têm sido considerados como suficientes para promover melhoras nas propriedades mecânicas em compósitos de PP-Kenaf. Em polipropileno com farinha de madeira esses valores situam-se entre 6 a 10% em massa (SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F.; JACOBSON, R.E., 1999). Outra consideração importante para a eficiência de reforço consiste na geração de zonas de transcristalinidade na interfase que depende do teor de MAH no compatibilizante e determina as condições de co-cristalização entre o PP e o PPMA. Aspectos conflitantes sobre as condições de ocorrência de transcristalinidade nesses sistemas ainda exigem pesquisas mais aprofundadas. Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende de uma boa dispersão das fibras na matriz e das características do reforço, ou seja, distribuição granulométrica, razão de aspecto (L/D), tamanho e distribuição de tamanho de partículas, área superficial, natureza química da superfície e fração volumétrica máxima de empacotamento da carga (CORREA, C. A. *et al.*, 2003).

3.2.2 Transcristalinidade em compósitos

3.2.2.1 Transcristalinidade no Polipropileno

A cristalização dos compósitos com PP é um processo complexo devido ao fato de que existem três diferentes formas cristalinas de PP. Embora a forma monoclinica seja a mais comum, com constantes de rede de $a = 0,666$ nm, $b = 2,078$ nm, $c = 0,6495$ nm e $\alpha = 99,62^\circ$, a modificação β pode ser obtida por cristalização de fusão usando agentes de nucleação especial. Sua célula unitária tem dimensões de $a = 1,908$ nm e $c = 0,649$ nm. A forma γ raramente é observada e tem uma célula unitária triclinica. Durante o processamento de compósitos utilizando PP como matriz, as mudanças da morfologia da matriz em torno das fibras afeta a aderência fibra-matriz e pode ser tratado como um parâmetro adicional de interface.

3.2.2.2 Transcristalinidade em compósitos fibra/termoplástico

Wu et al. (WU, CM; CHEN, M.; KOCSIS, K., 1998) e também Billon et al. (BILLON, N.; HAUDIN, JM, 1994;. BILLON, N. et al, 1994) definiram transcristalização como um processo de nucleação controlada ocorrendo sob condições de repouso em um polímero semicristalino em contato com outros materiais, por exemplo, fibras. É basicamente um caso de cristalização orientada encontrado na interface fibra-matriz para alguns compósitos termoplásticos.

Para transcristalização ocorrer é necessário que a taxa de nucleação nas fibras seja superior que o da matriz, assim o crescimento lateral sobre a fibra é menos favorecido e o crescimento colunar é assegurado. O fenômeno pode ser relacionado com a capacidade aprimorada de transferência de tensão ao longo da interface fibra-matriz. Uma possível razão para transcristalização é a nucleação heterogênea sobre a superfície da fibra.

Muitos fatores como topografia da fibra, superfície de revestimento da fibra e condições de processamento dos compósitos têm sido relatados como influência na transcristalização. O fenômeno da transcristalinidade é altamente específico para a combinação fibra-matriz. Alguns dos fatores que afetam a transcristalinidade são:

- Epitaxia entre a fibra e a matriz
- Topografia da fibra
- Discordâncias entre os coeficientes térmicos da fibra e da matriz
- Condutividade térmica da fibra
- Composição química da superfície da fibra e energia de superfície da fibra

Há discordância entre os pesquisadores sobre o efeito da transcristalinidade sobre as propriedades finais dos compósitos, mas a maioria da comunidade científica sugere que são obtidas melhores propriedades mecânicas com a formação de transcristalinidade.

3.2.2.3 Importância da interface

O tamanho e tipo de interface variam fortemente e dependem da natureza da fibra e de sua superfície, bem como do tipo de matriz polimérica. A transferência de tensão nos compósitos geralmente é influenciada pela interface e a obtenção de

boas propriedades mecânicas nos materiais compósitos depende, fundamentalmente, da eficiência da transferência de tensão a partir da matriz para a fibra, o que requer otimização da adesão da fibra com a matriz. Isto foi atribuído a diferentes níveis de adesão por meio do controle da funcionalidade da superfície da fibra. Uma interface muito forte pode provocar sucessivas quebras das fibras adjacentes, e posteriormente reduzir a resistência do material. Uma interface forte cria um material que apresenta alta resistência e rigidez, porém é frágil por natureza e com fácil propagação de trincas através da matriz e fibras. Uma interface mais fraca, por outro lado, reduz a eficiência da transferência de tensão a partir da matriz à fibra e, conseqüentemente, a resistência e rigidez não são tão altos.

Por estes motivos, o controle do grau de adesão entre fibra e matriz é necessário se um compósito for usado como material estrutural. Assim, foi reconhecido que as propriedades mecânicas de polímeros semicristalinos e dos compósitos feitos a partir deles são dependentes da cristalinidade e morfologia cristalina, que são fortemente afetados pelas condições de processamento. A estrutura e as propriedades da interface fibra-matriz são de importância fundamental para o comportamento mecânico e físico de materiais compósitos.

As interações na região de interface em compósitos termoplásticos semicristalinos dependem de uma série de fatores, como a morfologia da matriz, condições da superfície das fibras (como aspereza, serrilhas, e presença de grupos reativos na superfície), presença de tensões residuais, e módulos da fibra e matriz. A maioria destas características é determinada por condições de processamento, incluindo a temperatura de moldagem, taxa de resfriamento, relação tempo/temperatura e condições de recozimento (MUKHOPADHYAY, S.; DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSWAMY, R., 2003).

3.2.3 Graftização via reação radicalar

A metodologia mais amplamente usada para introduzir funcionalidades em uma poliolefina é o processo de pós-modificação iniciado por radicais livres: tal aproximação envolve o tratamento da poliolefina com um peróxido como iniciador de radicais e um monômero capaz de graftizar (geralmente um monômero como anidrido maleico e seus derivados) para gerar as propriedades requeridas (PASSAGLIA, E.; COIAI, S.; AUGIERC, S., 2009).

Esse tipo de tratamento tem recebido muita atenção ao longo das últimas décadas, e têm sido feito com sucesso através do seu preparo em solução, fusão, ou rotas em estado sólido.

O preparo de poliolefinas funcionalizadas tem sido extensivamente usado para misturas imiscíveis de polipropileno-amida e polipropileno-poliéster, também para melhorar a adesão interfacial do PP com vidro e fibras de carbono. Outra função é o uso como auxiliar para o processamento de plásticos degradáveis.

Apesar do sucesso comercial das poliolefinas funcionalizadas e de todo o estudo envolvido sobre estes, a natureza precisa das rotas químicas envolvidas no processo de funcionalização não estão completamente conhecidas, e os mecanismos de reação de graftização do PPMA propostos por vários autores em diversos trabalhos são de algum modo controversos. Geralmente é aceito que a cisão de cadeia ocorre durante a funcionalização de PP com peróxido (PASSAGLIA, E.; COIAI, S.; AUGIERC, S., 2009).

A Figura 5 mostra os possíveis mecanismos de reação da graftização do PPMA.

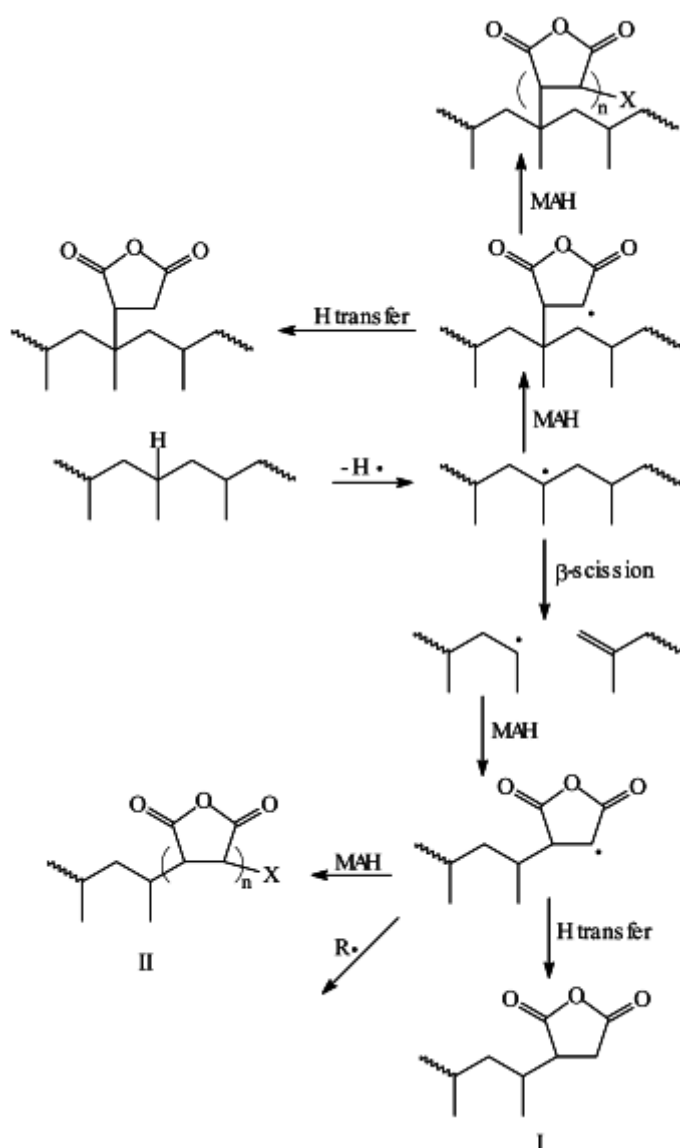


FIGURA 5 - Possíveis mecanismos de reação da graftização do PPMA.
 Fonte: PASSAGLIA, E.; COIAL, S.; AUGIERC, S., 2009.

3.3 A MATRIZ POLIMÉRICA

3.3.1 O polipropileno

O polipropileno é um polímero amplamente usado na indústria, com aplicações que se estendem desde a produção de filmes até a produção de fibras, cuja estrutura é similar à do polietileno, exceto pela substituição de um grupo hidrogênio pelo grupo metila. Tal mudança permite a preparação de três diferentes

tipos de estereoisômeros, cujas cadeias são denominadas como sindiotáticas, isotáticas e atáticas (HARPER, C. A., 2004).

Diferentes comportamentos podem ser encontrados para cada um dos três estereoisômeros. Polipropileno isotático e sindiotático podem se agrupar em uma formação cristalina, gerando um polímero com maior rigidez. A diferença entre ambos está no fato de o polipropileno sindiotático ter uma temperatura de fusão (T_f) inferior ao do polímero isotático. O aumento na quantidade isotática presente na cadeia irá influenciar as propriedades do material. À medida que a quantidade de material isotático aumenta, aumenta a cristalinidade do material e como consequência ocorre um aumento no módulo de elasticidade, ponto de amolecimento e dureza (HARPER, C. A., 2004).

O polipropileno isotático é a forma comercial mais usada, com um ponto de fusão de 165°C. Polipropileno atático é pouco cristalino (5 a 10 por cento) porque sua estrutura irregular previne cristalização, gerando desse modo um material com comportamento flexível (HARPER, C. A., 2004). A Figura 6 mostra as diferentes estruturas de cadeia do polipropileno.

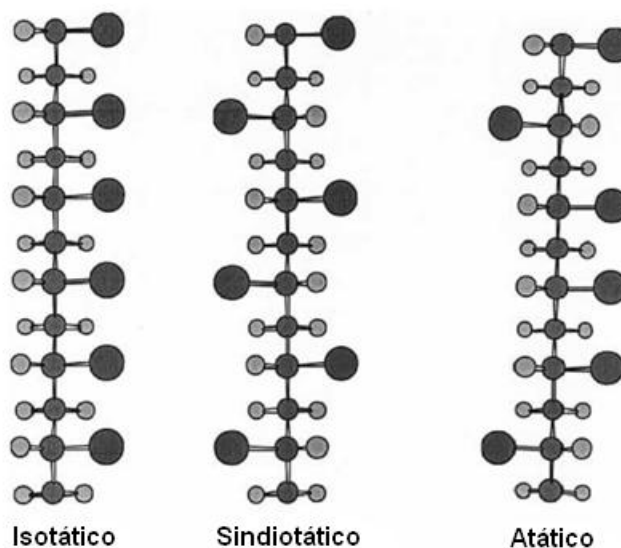


FIGURA 6 - Cadeias poliméricas isotática, sindiotática e atática.
Fonte: HARPER, C. A., 2004.

3.3.2 Tipos de polipropileno

Os tipos de polipropileno englobam Homopolímeros, Copolímeros Randômicos e Copolímeros Heterofásicos, com Índices de Fluidez podendo variar entre 0,6 a 100 g/10min (PEREIRA, F.S.G., 2009).

- Homopolímeros são produzidos pela polimerização única do propeno. Os homopolímeros apresentam alta isotaticidade, e, por conseguinte elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor.
- Copolímeros Randômicos são obtidos quando se adiciona ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno) no reator. As moléculas de eteno são inseridas aleatoriamente, o que reduz a cristalinidade do material. Por este motivo, os copolímeros randômicos apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto à temperatura ambiente do que os homopolímeros.
- Copolímeros Heterofásicos (muitas vezes também chamados de Copolímeros de Impacto ou de Bloco) são produzidos em dois reatores em série, onde no primeiro se polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar, então, estas duas fases os copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas. A escolha do tipo mais adequado à aplicação final deve ser baseada no desempenho requerido no uso final, mais do que do método de processamento aplicado. A Tabela 1 mostra uma breve descrição dos diferentes tipos de polipropileno.

TABELA 1 - Breve descrição sobre os tipos de polipropileno.

Grupo	Descrição
Homopolímeros	Obtidos exclusivamente por meio da polimerização do propeno, possuem excelente brilho e rigidez, sendo extensamente usados na produção de ráfia para sacaria industrial, confecção de móveis plásticos e utilidades domésticas.
Copolímeros Heterofásicos	Incorporando, de forma específica, moléculas de eteno ao polímero, possuem excelente balanço de rigidez e resistência a impactos, sendo amplamente utilizados na produção de peças automobilísticas, embalagens rígidas e aplicações industriais.
Copolímeros Randômicos	Incorporando, de forma aleatória, moléculas de eteno ao polímero, possuem excelentes propriedades óticas, como brilho e transparência, e menor temperatura de fusão, com aplicação na fabricação de utensílios domésticos e produtos que exigem alta transparência, como embalagens rígidas e utilidades domésticas de alta transparência e flexíveis para a indústria alimentícia.

Fonte: PEREIRA, F.S.G., 2009

3.3.3 Processo de produção

O polipropileno (PP) é sintetizado pela polimerização do propileno, um produto derivado do petróleo através da seguinte reação:

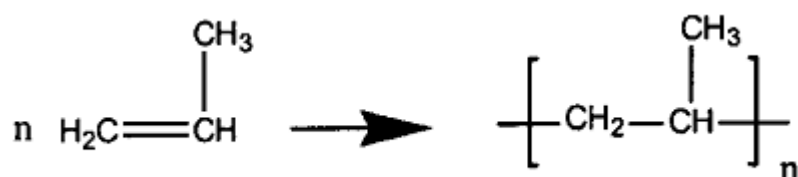


FIGURA 7. Reação para preparar polipropileno.
Fonte: HARPER, C. A., 2004.

Foi a partir do processo de catálise Ziegler-Natta que o polipropileno tornou-se um produto comercial. Essa catálise permite o controle estereoquímico durante o processo de polimerização, permitindo formar polipropileno nas formas isotáticas e

sindiotáticas, ambos capazes de se cristalizarem em um material polimérico mais rígido e de melhor aplicação comercial (HARPER, C. A., 2004).

Alguns métodos comuns de produção incluem processo em fase gasosa e processo em pasta líquida, sendo que o primeiro processo de produção comercial utilizado foi o processo em lama. Novas categorias de polipropileno estão sendo polimerizadas através do uso de catalisadores metalocênicos (HARPER, C. A., 2004).

3.3.4 Produção de polipropileno a partir de catalisadores metalocênicos

3.3.4.1 Introdução

Catalisadores metalocênicos são sistemas catalíticos baseados em compostos ciclopentadiênicos de metais de transição como titânio, zircônio e háfnio, os quais podem polimerizar eficientemente etileno, propileno, além de outras alfa-olefinas lineares e cíclicas.

A utilização desses novos catalisadores para a polimerização de alfa-olefinas tem permitido um melhor entendimento do mecanismo de reação, responsável pelo crescimento da cadeia do polímero, bem como da química do centro catalítico e da sua estereoespecificidade. Em contraste com os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, os metalocênicos possuem uma única espécie ativa com um tipo de coordenação bem definido. Isto torna possível correlacionar a estrutura do metaloceno com propriedades dos polímeros tais como peso molecular, microestrutura, cristalinidade e propriedades mecânicas. E além disso, permitem a produção de polipropileno com outros tipos de microestruturas, principalmente a sindiotática e de outras poli(alfa-olefinas).

3.3.4.2 Fatores de influência nos catalisadores metalocênicos

A estereoquímica dos polímeros obtidos com catalisadores metalocênico pode ser variada através da variação do tipo de estrutura dos mesmos. Alguns exemplos estão na tabela 2.

TABELA 2 - Tipo de catalisador versus estereoquímica do PP.

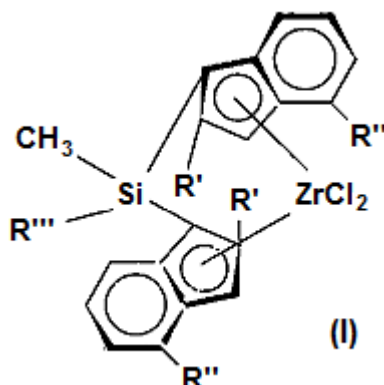
CATALISADOR	ESTEREOQUÍMICA PP	CATALISADOR	ESTEREOQUÍMICA PP
	Atático		Isotático [mm] = 0.52
	Atático		Isotático
	Isotático [mm] = 0.57		Isotático [mm] = 0.96
	Atático [mm] = 0.19		

Fonte: FORTE, C.M.; MIRANDA, S.L.M.; DUPONT, J., 1996.

Polímeros estereoregulares com peso molecular suficientemente alto podem ser produzidos em função do tipo de estrutura do ligante do catalisador metalocênico, como pode ser observado na tabela 3 que mostra a variação do peso molecular (Mw) e da temperatura de fusão (Tm) de polipropilenos em função do ligante do catalisador .

TABELA 3 - Variação do peso molecular (Mw) e da temperatura de fusão (Tm) de polipropilenos com a estrutura do ligante do catalisador (I)

R'	R''	R'''	Tm (°C)	Mw (g/mol)
H	H	Me	141	60000
Me	H	Me	148	340000
Et	H	Me	145	370000
Me	i-Pr	Me	152	460000



Fonte: FORTE, C.M.; MIRANDA, S.L.M.; DUPONT, J., 1996.

Na tabela 3, a variação do peso molecular do polímero é atribuída a uma redução da acidez de Lewis do metal de transição (zircônio) pelos grupos alquila nas posições 2 ou 4 do ligante, o que influencia o término da cadeia em crescimento.

A estereoespecificidade do catalisador metalocênico na produção de polímeros estereoregulares, além de ser influenciada pela sua estrutura, também varia com a temperatura de polimerização. Tanto o peso molecular, como o ponto de fusão e a estereorregularidade do polímero diminuem com o aumento da temperatura de polimerização do propileno.

3.3.4.3 Comparação entre catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos

A Tabela 4 mostra dados comparativos de algumas das propriedades físicas e mecânicas de polipropileno isotático (iPP) obtido com catalisador metalocênico e de um copolímero a base de propileno-etileno, obtido com catalisador Ziegler-Natta. O catalisador metalocênico permite a obtenção de um homopolímero de propileno com propriedades com faixa de valores, que com o catalisador convencional somente se obtém através da utilização de um comonômero (etileno) na polimerização. Assim polímeros produzidos com metallocenos podem ter as suas propriedades controladas pelo catalisador, enquanto que aqueles produzidos com catalisadores convencionais têm suas propriedades controladas através do processo de polimerização.

TABELA 4 - Comparação entre dois polímeros de baixo ponto de fusão.

Propriedades	Copolímero EP obtido com catalisador Ziegler-Natta (TiCl ₄)	Homopolímero de PP obtido com catalisador metalocênico (I)
	Propriedades controladas pelo processo	Propriedades controladas pelo catalisador
Ponto de Fusão (°C)	146	145
Mw (kg/mol)	190	200
ΔH_m (J/g)	91	99
Cristalinidade (%)	54	59
Pêntade-mmmm (%)	85	92
Inserção errada/1000C	10 C ₂	2,3 inserção 1-2
Módulo de Cisalhamento (N/m ²)	570	705
Extraíveis em Hexano (%)	1,5	0,2

Fonte: FORTE, C.M.; MIRANDA, S.L.M.; DUPONT, J., 1996.

O melhor desempenho dos polipropilenos obtidos com metalocenos deve-se ao fato que estes apresentam taticidade mais homogênea e copolímeros aleatórios com distribuição de composição (CD) mais estreita. Essas características são resultantes de uma estereoespecificidade quase que totalmente homogênea exibida pelos catalisadores metalocênicos, uma vez que estes apresentam um único tipo de centro ativo.

3.3.5 Propriedades físicas

O polipropileno é um polímero leve, com a densidade de 0,905 g/cm³. Sua taxa de peso molecular é de Mn = 38.000 até 60.000 e Mw = 220.000 até 700.000, com sua distribuição de peso molecular (Mn/Mw) podendo variar de 2 até 11 (HARPER, C. A., 2004).

O polipropileno tem boa resistência química e baixa absorção de água, devido a sua natureza não-polar, mas líquidos como solventes feitos à base de cloro, gasolina e xileno podem afetar o material. O polipropileno tem baixa constante dielétrica e é um bom isolante (HARPER, C. A., 2004).

Um ponto negativo do polipropileno é o comportamento frágil em baixas temperaturas, no qual o polímero começa a se tornar frágil abaixo da temperatura de 0°C. Uma solução para esse problema seria através da copolimerização com outros polímeros, por exemplo, o polietileno (HARPER, C. A., 2004).

Outro ponto importante referente ao polipropileno refere-se à presença do carbono terciário, o qual favorece a abstração do hidrogênio pelo processo de oxidação da molécula, gerando degradação pelo mecanismo de cisão de cadeia. Por esse motivo, são adicionados antioxidantes ao polipropileno para melhorar sua resistência à oxidação, assim como também são usados pigmentos, agentes nucleantes, dentre outros aditivos para se obter propriedades desejadas (HARPER, C. A., 2004).

3.4 DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO VIA PERÓXIDO

3.4.1 A utilização de peróxidos na produção de PP

Alguns peróxidos orgânicos são usados em processos industriais para alterar o seu peso molecular e assim melhorar sua processabilidade ou estreitar a distribuição de peso molecular com conseqüente melhora em propriedades mecânicas. A degradação do polipropileno promovida por peróxido, também chamada de vis- cracking ou vis- breaking é reconhecida como um processo de produção, e o seu produto é denominado como polipropileno de reologia controlada (CR-PP). A redução do peso molecular do PP também é conhecida como degradação controlada e é feita via extrusão reativa. Este processo converte o material com baixo índice de fluidez (MFI) para um material com maior índice de fluidez (acima de 100 vezes do valor original) que tem propriedades de processabilidade superior devido à reduzida viscosidade e elasticidade.

A degradação das cadeias moleculares induzida por peróxido favorece a mobilidade do segmento da cadeia molecular, facilitando a difusão e o arranjo de macromoléculas na célula cristalina, o qual resulta em elevada taxa de cristalização e maior temperatura de cristalização. Esse fato deve-se a geração de ramificações e estruturas micro-entrelaçadas que podem agir como agentes nucleantes, sendo benéficas para a densidade de nucleação e também responsáveis pela aceleração de cristalização (BI-RU SHENG *et al.*, 2008).

Desde que mais esferulitos (estruturas cristalinas) cresçam em um espaço confinado a uma taxa mais elevada, elas tendem a se apertarem e a penetrarem uma dentro dos outros, que resulta em tamanhos menores e estreitas distribuições dimensionais. A figura 8 mostra as mudanças no tamanho dos esferulitos em função da concentração de peróxido.

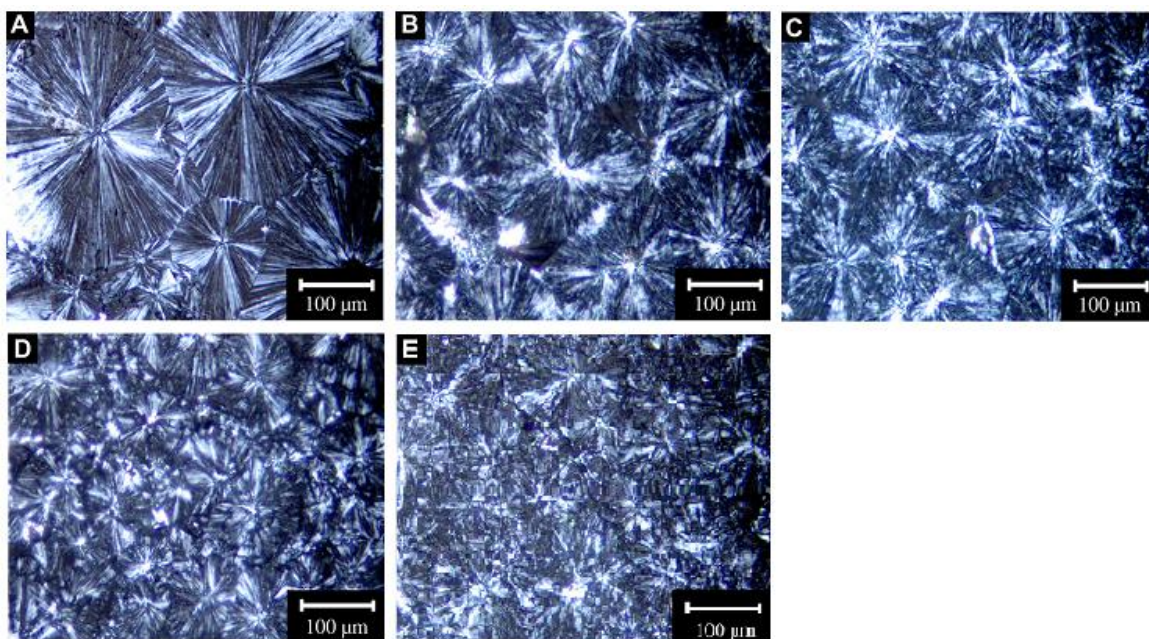


FIGURA 8 - Figuras dos esferocristais de polipropilenos de reologia controlada feitas por microscopia de luz polarizada. A) Polipropileno original; B) PP preparado com 0,02% p/p de peróxido; C) PP preparado com 0,04% p/p de peróxido; D) PP preparado com 0,06% p/p de peróxido; E) PP preparado com 0,08% p/p de peróxido. Fonte: BI-RU SHENG *et al.*, 2008.

A característica mais importante dos peróxidos para esse processo é o seu tempo de meia-vida à temperatura de 130°C, que deve ser superior à uma hora e inferior a dez horas. Acredita-se que a degradação do PP com peróxidos ocorre através de uma série de reações de radicais livres envolvendo passos como iniciação, cisão, transferência e terminação. Esse processo pode ser realizado via extrusão (AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004).

Já foram realizados estudos envolvendo os parâmetros de processamento, como o trabalho de Azizi e Ghamesi, no qual foram estudados os efeitos da concentração de peróxido e as condições de processamento (temperatura de reação e velocidade de rotação da rosca na extrusora) sobre as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do polipropileno de reologia controlada. O peróxido utilizado no trabalho foi o peróxido de dicumila (DCP).

3.4.2 Efeito das condições de processamento sobre a degradação do PP

De acordo com o estudo feito por Azizi e Ghamesi, os aumentos na temperatura e na velocidade de rotação da rosca na extrusora não resultam em

mudanças significativas no índice de fluidez do polipropileno sendo processado com peróxido, o que pode ser observado de acordo com os resultados das Tabelas 5 e 6.

TABELA 5 - O efeito da temperatura sobre o índice de fluidez do polipropileno degradado na rotação de 30 rpm em diferentes quantidades de peróxido.

Temperatura (°C)	175	180	190	195	205	205
Peróxido de Dicumila (% p/p)	0	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6
MFI (g/10 min)	1,1	4,2	7,4	18,3	41	84
Temperatura (°C)	175	180	195	210	220	205
Peróxido de Dicumila (% p/p)	0	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6
MFI (g/10 min)	1,1	5,2	7,4	21,4	42	85

Fonte: AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

TABELA 6 - O efeito da rotação da rosca sobre o índice de fluidez do polipropileno degradado na temperatura constante (T1) com diferentes quantidades de peróxido.

Velocidade da Rosca (rpm)	30					
Peróxido de Dicumila (% p/p)	0	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6
MFI (g/10 min)	1,1	4,2	7,4	18,3	41	84
Velocidade da Rosca (rpm)	70					
Peróxido de Dicumila (% p/p)	0	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6
MFI (g/10 min)	1,1	4,3	7	18,2	40	83

Fonte: AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

3.4.3 Propriedades reológicas

O aumento na concentração de peróxido reagindo com o polímero gera como consequência um aumento no índice de fluidez do material. Esse efeito ocorre devido ao aumento na quantidade de radicais peróxi, que faz com que aumente a probabilidade de ataque ao hidrogênio localizado no carbono terciário e também que ocorram mais cisões de cadeia. O gráfico mostrado na figura 9 confirma essa tendência.

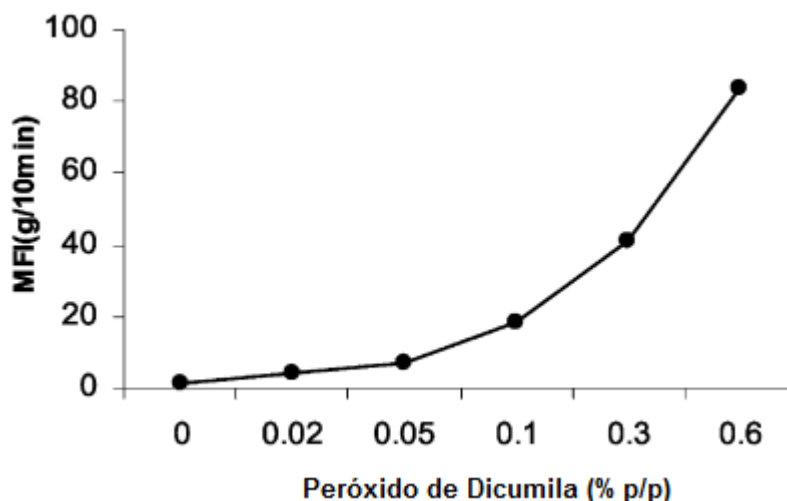


FIGURA 9 - Efeito da concentração de peróxido sobre o índice de fluidez na resina produzida.

FONTE. AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

3.4.4 Propriedades térmicas

Foi verificado que ocorre um leve aumento na temperatura de cristalização do polímero com o aumento da concentração de peróxido reagido, enquanto o ponto de fusão permanece relativamente constante. Entretanto, a endoterma de fusão torna-se mais irregular, indicando mais heterogenidade nos materiais degradados. A estabilidade do ponto de fusão pode ser explicada pela consideração que a reação de degradação ocorre preferencialmente na fase amorfa do polímero. As figuras 10 e 11 mostram respectivamente o ponto de fusão e a temperatura de cristalização de polipropilenos de reologia controlada em três níveis de resfriamento.

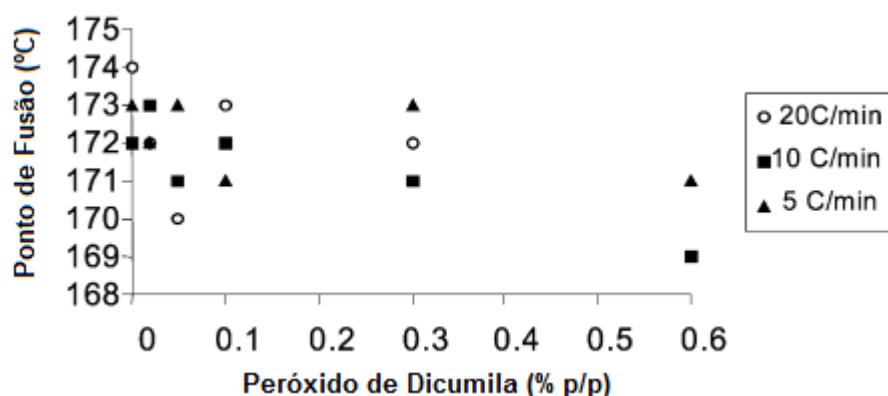


FIGURA 10 - Ponto de fusão de polipropilenos de reologia controlada em três níveis de resfriamento.

Fonte: AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

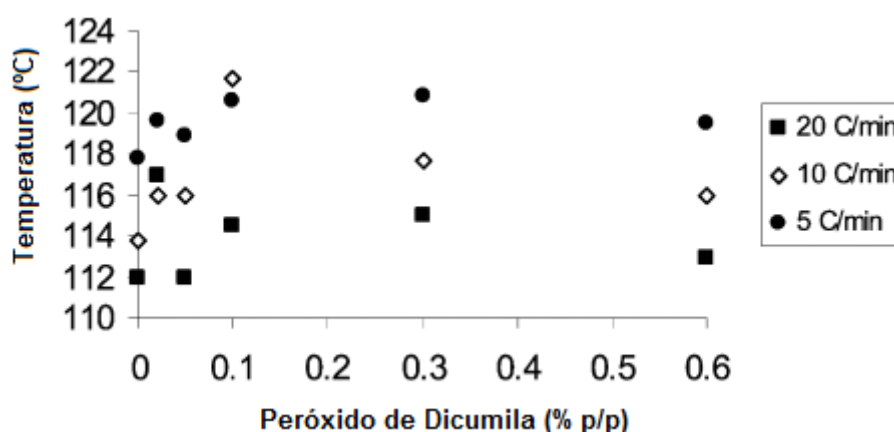


FIGURA 11 - Temperatura de cristalização de polipropilenos de reologia controlada em três níveis de resfriamento.

Fonte: AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

3.4.5 Propriedades mecânicas

Em ensaios de tração, a deformação de escoamento decresce com o aumento na concentração de peróxido. Porém, segundo Azizi e Ghamesi, foi verificado um aumento na deformação de ruptura em função do aumento na concentração de peróxido até a quantidade de 0,05% p/p e um decréscimo em quantidades superiores. Isto é possível por que a baixas concentrações de peróxido a cadeia de alto peso molecular é degradada e o baixo peso molecular permanece inalterado, e como consequência o deslizamento das cadeias poliméricas é mais fácil e maior. A Tabela 7 mostra essa mudança de tendência na deformação de ruptura do material, enquanto a figura 12 mostra a relação no efeito da concentração de peróxido sobre a força de impacto das amostras.

TABELA 7 - Propriedades mecânicas de polipropilenos de reologia controlada.

Peróxido de Dicumila (% p/p)	0	0,02	0,05	0,1	0,3	0,6
Tensão de Escoamento (MPa)	27,5	31,4	30	30,6	30,3	24,3
Deformação de Escoamento (%)	12,2	10,7	10,2	10,7	10,1	5,6
Tensão de Ruptura (MPa)	17,8	18,3	18,3	17,6	30,2	24,3
Deformação na Ruptura (%)	213,4	243	262	161,7	10,5	5,8

Fonte: AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

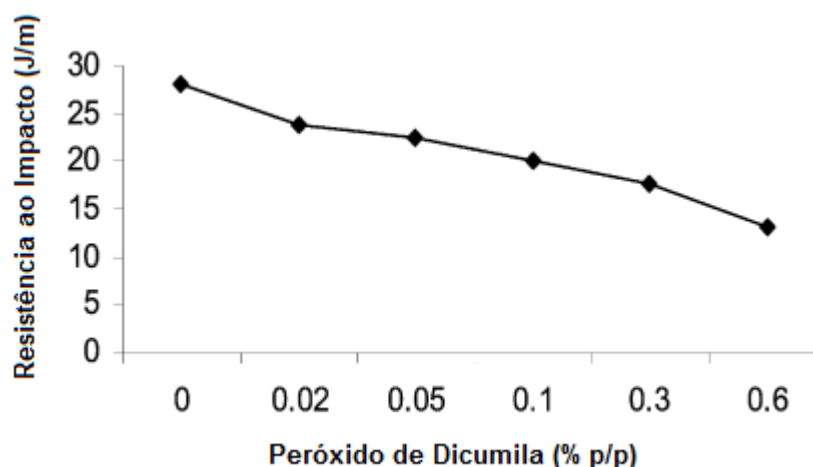


FIGURA 12 - Efeito da concentração de peróxido sobre a força de impacto das amostras.
 Fonte: AZIZI, H.; GHASEMI, I., 2004.

Com a diminuição do peso molecular ultra-alto, o consumo de energia plástica aumenta, pois o alto peso molecular impõe fortes restrições sobre a ductibilidade. Por outro lado, quando a quantidade de peróxido aumenta os tamanhos dos cristais diminuem, o que também facilitam os movimentos dos cristais e redundam em maior consumo de energia plástica (BI-RU SHENG *et al.*, 2008).

3.5 A SERRAGEM

3.5.1 Os resíduos da indústria madeireira

Freitas (2000) afirma que "o aproveitamento da árvore pelas indústrias madeireiras, está em torno de 30% a 60%, variando de empresa para empresa". Ou seja, apenas 1/3 da madeira extraída é transformada em produtos finais. Os resíduos desta produção, portanto, representam uma grande quantidade de madeira que não tem um destino correto. Segundo Da Silva (2002), "tudo que não serve para o comércio regular vai para o lixo ou é queimado. Quando estes são queimados contribuem com aumento da poluição do ar provocando danos ao meio ambiente e às populações existentes próximas a essas indústrias" (TEIXEIRA, M.G.; CÉSAR, S.F., 2006).

3.5.2 A madeira de pinus no Brasil

No Brasil no ano de 2008, foram estimados 6.126.384 hectares de florestas plantadas no Brasil, sendo que 1.867.680 de hectares dessa área são referentes às florestas de Pinus de todo país. O Paraná ocupa uma área de 714.893 hectares de florestas plantadas de Pinus, o que representa 38% do total de florestas de Pinus do país (ABRAF, 2009). A tabela 8 mostra a distribuição de florestas de Pinus e Eucalipto no Brasil.

No presente trabalho, os compósitos PP/serragem serão preparados com serragem de madeira de Pinus, cujo material é produzido em grande quantidade no estado do Paraná e conseqüentemente gera uma grande quantidade de resíduo. A tabela 8 mostra a distribuição das florestas plantadas com Pinus e Eucalipto no Brasil no ano de 2008.

TABELA 8 - Distribuição das florestas plantadas com Pinus e Eucalipto no Brasil em 2008.
(Em ha)

Estado	Eucalipto	Pinus	Total
Minas Gerais	1.278.212	145.000	1.423.212
São Paulo	934.360	207.840	1.142.200
Paraná	142.434	714.893	857.327
Santa Catarina	77.436	551.219	628.655
Bahia	587.606	35.090	622.696
Rio Grande do Sul	277.316	173.163	450.479
Mato Grosso do Sul	265.254	18.797	284.051
Espírito Santo	210.409	3.991	214.400
Pará	136.294	11	136.305
Maranhão	111.117	0	111.117
Amapá	63.309	1.620	64.929
Goiás	56.881	15.198	72.079
Mato Grosso	58.580	7	58.587
Outros	59.496	850	60.346
Total	4.258.704	1.867.680	6.126.384

Fonte: ABRAF, 2009.

3.6 A EXTRUSORA

3.6.1 O processo de extrusão

O processo de extrusão é um processo de moldagem de termoplásticos viscosos sob pressão através de um orifício. Uma rosca impulsiona o material em forma de pellets através de uma câmara, o qual é sucessivamente compactado, fundido e transformado em uma carga contínua de fluido viscoso (CALLISTER, W. D. Jr., 2007).

A rosca rotativa e o canhão são as duas unidades que agem para transportar o material plástico, o qual uma vez fundido é forçado a passar através do cabeçote. Um motor efetua a rotação da rosca a uma velocidade que pode ser variada nos ajustes da máquina, e controladores de temperatura e refrigeradores são conectados aos aquecedores para manter fixa a temperatura (MONEZI, C., 2002).

O movimento relativo entre rosca e canhão força o material em direção ao cabeçote e através dele o produto recebe a forma pelo cabeçote, e/ou pela distorção de pós-extrusão, onde o produto é refrigerado enquanto a forma é mantida.

Geralmente esse tipo de técnica é especialmente adaptada para produzir materiais de comprimento contínuos que tenham uma geometria seccional constante, como por exemplo: tubos, mangueiras, filmes e filamentos. O volume de material extrudado depende das características do material, da construção da rosca e do canhão e de como o sistema é operado (CALLISTER, W. D. Jr., 2007). A figura 13 mostra um diagrama esquemático de uma extrusora.

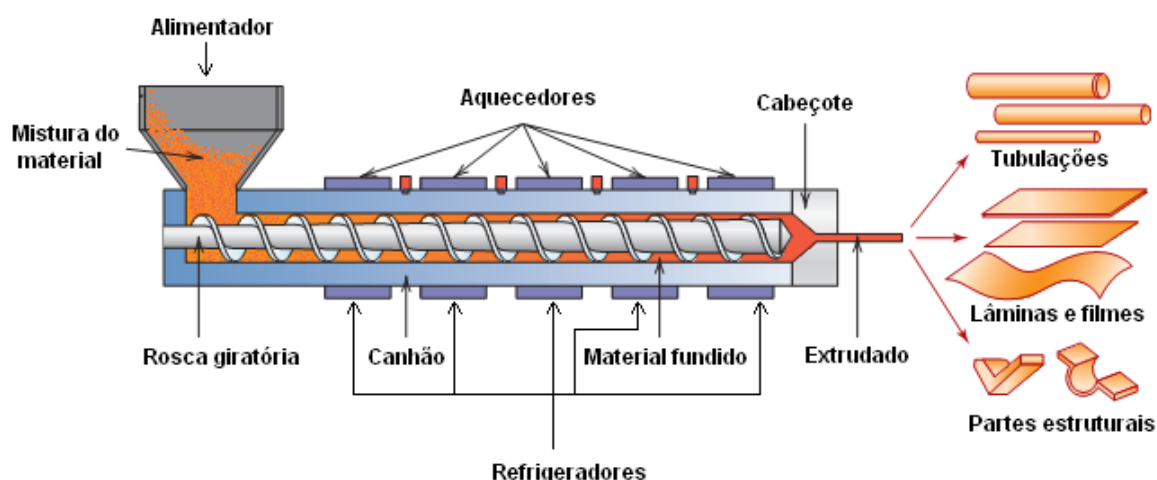


FIGURA 13 - Diagrama esquemático de uma extrusora.
Fonte: CALLISTER, W. D. Jr., 2007.

3.6.2 Corrosão do parafuso da extrusora pela serragem

Um dos problemas do processamento de compósitos plástico/madeira é a corrosão do parafuso da extrusora pela serragem, que pode levar à quebra da peça. Esse efeito pode ocorrer durante o processamento do fundido quente na extrusora sob alta pressão, pois a umidade das partículas de madeira não é removida mesmo em altas temperaturas. Por exemplo, na pressão de 1000 psi da extrusora, a água somente ferve à temperatura de 546°F (286°C), enquanto na pressão de 2000 psi a água ferve à temperatura de 636°F (336°C). Em outras palavras, em temperaturas normais de extrusão em alta pressão, a água encontra-se no estado líquido e não entra em ebulição. Entretanto, quando o material passa para zonas onde a pressão cai bruscamente, a água entra em ebulição de repente e de forma violenta, produzindo vapor. O efeito da descompressão instantânea e ebulição brusca através de toda partícula de madeira úmida causa a chamada “explosão de vapor”. O resultado disto é que muitas ligações entre lignina-hemicelulose são rompidas e fragmentos de hemicelulose se dissolvem na água, ficam presos na matriz polimérica e instantaneamente se decompõe. Aos fragmentos de hemicelulose, outros resíduos acetilados se juntam formando ácido acético. Em altas temperaturas, mesmo pequenas quantidades de ácido acético são altamente reativas na extrusora, causando corrosão no equipamento. A figura 14 mostra a região de um parafuso de extrusora corroído por causa do fenômeno de “explosão de vapor”.

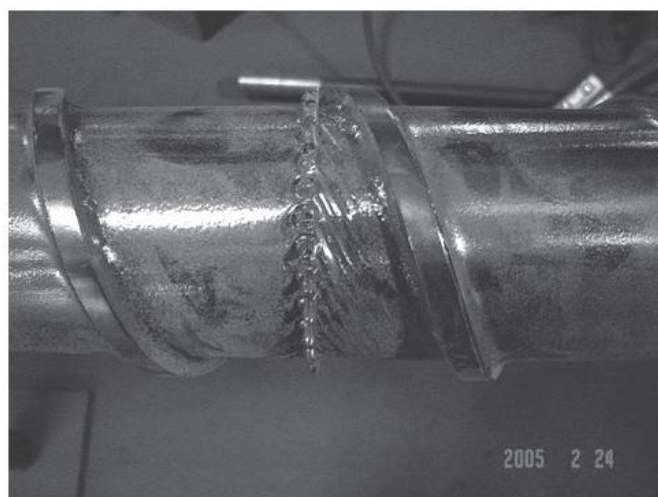


FIGURA 14 - Vista do parafuso na seção de dosagem de uma extrusora sem ventilação (24:1). O fundido quente flui a jusante dos filamentos de mistura, onde uma queda brusca de pressão ocorre. A área entre os filamentos de mistura e a trajetória é corroída como resultado de uma explosão de vapor e formação de ácido acético da hemicelulose do material.

Fonte: KLYOSOV, A. A., 2007.

4 MATERIAIS

4.1 SERRAGEM

A serragem utilizada no presente trabalho é da espécie *Pinus Elliotti*, obtida na empresa Centeri.

4.2 POLIPROPILENO

O polipropileno utilizado é da marca Braskem H 503, cujas propriedades dadas pelo fabricante estão listadas na tabela 9 a seguir.

TABELA 9 - Propriedades do polipropileno da marca Braskem H 503.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230/2,16)	D 1238	g/10 min	3,5

Propriedades Típicas^a:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	GPa	1,4
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	99
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	39
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	155

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

Fonte: Disponível em:

<http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/H_503_port.pdf>

4.3 ANIDRIDO MALEICO

O anidrido maleico utilizado foi cedido pela empresa Carbomafra/Esquipar, cuja pureza do material fornecido é de 99% p/p e se apresenta sob a forma de pastilhas. O material foi macerado até a forma de pó para poder ser utilizado no trabalho.

4.4 PERÓXIDOS ORGÂNICOS

Como agente gerador de radicais livres na graftização do polipropileno via extrusão reativa, foi utilizado o peróxido de dicumila (DCP) com pureza de 99,9% p/p obtido pela empresa Avec Rubber, e também o peróxido de benzoíla (BP) com pureza de 75% p/p obtido pela empresa Pharmachemical.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 PREPARAÇÃO DOS COMPATIBILIZANTES

A preparação de PPMA via extrusão reativa foi realizada com o uso de anidrido maleico (0,5% ou 1% p/p) na presença ou não de dois tipos de peróxido (benzoíla e dicumila) nas concentrações de 0,5% e 1% p/p. Este estudo foi feito em conjunto com um colega (Ernani Trombetta) do nosso Grupo de Pesquisa. O objetivo do trabalho de mestrado intitulado "Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automobilísticos compostos de polipropileno" realizado pelo Ernani foi encontrar dentre as amostra de PPMA preparadas àquela com melhores características do ponto de vista econômico, ou seja, produzir um compatibilizante com a menor quantidade possível de reagentes mas que fosse suficiente para gerar compósitos PP/serragem com bom desempenho mecânico. Neste presente trabalho, o objetivo foi estudar a influência da produção de compósitos do ponto de vista mecânico, encontrando dentre as amostras de PPMA preparadas àquela que promova melhor reforço.

Para a preparação dos compatibilizantes, utilizou-se a extrusora monorosca da marca Teck Tril modelo EMT 25 (figura 15) com a relação L/D igual a 30.



FIGURA 15 - Extrusora da marca Teck Tril utilizada no trabalho.
Fonte: O autor.

O número de rotações da rosca na preparação dos compatibilizantes variaram de 25 a 50 rpm para cada composição de material, em função de sua processabilidade. O perfil de temperatura nas 4 zonas de aquecimento também variaram de acordo com a amostra de PPMA preparada, com mínimo de 154°C e máximo de 195°C. A figura 16 mostra a produção de um dos compatibilizantes via extrusão reativa.

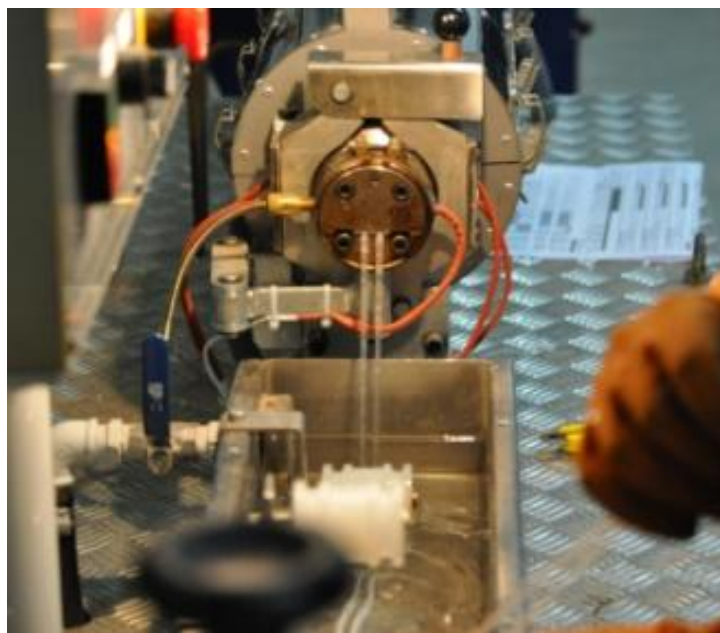


FIGURA 16 - Extrusão reativa dos compatibilizantes.
Fonte: O autor.

5.2 ANÁLISE POR INFRAVERMELHO DOS COMPATIBILIZANTES

5.2.1 Preparação das amostras

Para realização das análises, foram feitos filmes finos com as amostras de PPMA através de prensagem à quente, cujas amostras foram aquecidas até atingir a temperatura de 170°C e então aplicada uma pressão de três toneladas pelo tempo de cinco minutos. Após esse tempo, as amostras eram resfriadas até a temperatura de 80°C com ajuda de uma bomba de água acoplada à prensa e então retiradas.

5.2.2 Análise por espectroscopia de ATR

Foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos compatibilizantes, para verificar a incorporação

de anidrido maleico à matriz de polipropileno. O tipo de espectroscopia de infravermelho aplicada foi a de refletância total atenuada (ATR), a qual tem a vantagem de gerar nos polímeros espectros de melhor qualidade e de maior reprodutibilidade em relação aos métodos convencionais, e a desvantagem de ter uma sensibilidade menor (SOUZA, R. M., 2009).

As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFPR no equipamento Vertex 70 da marca Bruker, onde foi usado cristal de ZnSe para análise das amostras .

5.3 ANÁLISE DA SERRAGEM

5.3.1 Granulometria

A serragem foi classificada em peneiras de separação de 60 e 40 mesh, resultando em três frações do material, sendo uma com tamanho superior a 40 mesh na peneira superior, outra com tamanho médio situado entre 40 e 60 mesh na peneira do centro, e a serragem de tamanho inferior à 60 mesh no suporte inferior. A agitação do material colocado sobre a peneira superior foi feita manualmente, sendo que no final as frações foram recolhidas, pesadas e calculadas em relação à porcentagem em peso de cada fração.

5.3.2 Análise química

A análise química da serragem foi feita de acordo com as normas padrão TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) no Laboratório de Polpa e Papel da UFPR pelo departamento da Engenharia Industrial Madeireira, sob responsabilidade do professor Umberto Klock.

5.3.2.1 Determinação do teor de umidade

Foram pesadas amostras de serragem de aproximadamente 2 g cada em béqueres tarados. As amostras ficaram em estufa com temperatura de 105°C durante 24 horas. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas em dessecador para resfriar e evitar contato com a umidade do ar. As amostras foram novamente pesadas e pela diferença nas massas, foi encontrado o teor de umidade das fibras. A partir da equação 1 calcula-se quanto de amostra seca

há em uma massa conhecida de massa úmida, e os ensaios foram realizados em triplicata.

$$C = \frac{m_s}{m_u} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C = fator de correção de umidade.

m_s = massa seca (g)

m_u = massa úmida (g)

O método apresentado para determinação de umidade está descrito na norma TAPPI T550 om-03.

5.3.2.2 Determinação do teor de cinzas

Foram pesadas amostras de 5 g para cada análise em cadinhos de porcelana previamente incinerados e tarados. As amostras foram levadas à mufla em temperatura de aproximadamente 525°C por 3 horas. Os cadinhos foram removidos da mufla, deixados em dessecador até temperatura ambiente e depois pesados. O teor de cinzas foi calculado a partir da equação 2, e os ensaios foram realizados em triplicata .

$$C(\%) = \frac{A}{B} \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

C(%) = teor de cinzas em porcentagem.

A = massa de cinzas (g).

B = massa de amostra (g).

O método apresentado para determinação de cinzas está descrito na norma TAPPI T211 om-02.

5.3.2.3 Solubilidade em água fria

Foram pesadas amostras de aproximadamente 2 g cada e misturadas com 300 mL de água destilada e transferidas para béqueres de 400 mL. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente por 48 horas com agitações freqüentes. Após este período, o material foi transferido para um cadinho filtrante previamente

tarado. O material foi lavado com água destilada, filtrado por sucção e depois levado para estufa para secagem a 105°C. Depois as amostras foram retiradas da estufa e deixadas em dessecador até peso constante. O cálculo da solubilidade foi feito a partir da equação 3, e as análises foram realizadas em triplicata.

$$\%E = \frac{(P - P_1)}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

%E = porcentagem de produtos solúveis em água fria.

P = massa inicial da amostra (g).

P₁ = massa após o ensaio (g).

5.3.2.4 Solubilidade em água quente

Foram pesadas amostras de aproximadamente 2 g cada e misturadas com 100 mL de água destilada quente. As amostras e a água foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL e levadas para um banho quente, onde foram mantidas por 3 horas. As amostras foram filtradas em cadinhos filtrantes, lavadas com água quente e levadas à estufa até secar. Depois de secas, as amostras foram colocadas em dessecador até peso constante e então pesadas. O cálculo da solubilidade foi feito de acordo com a equação 4 e os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\%E = \frac{(P - P_1)}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

%E = porcentagem de produtos solúveis em água quente.

P = massa inicial da amostra (g).

P₁ = massa após o ensaio (g).

Os métodos descritos para solubilidade tanto em água quente quanto em água fria estão contidos na norma TAPPI T207 cm-99.

5.3.2.5 Solubilidade em solução de NaOH a 1%

Este ensaio determina o grau de ataque da madeira por fungos ou outros agentes de deterioração. Foram pesadas amostras de aproximadamente 2 g, adicionados 100 mL de solução de NaOH 1% e transferidas para béqueres. As amostras foram levadas ao banho quente por 1 hora, agitando em tempos de 10, 15

e 25 minutos. O material foi filtrado em cadinhos filtrantes, lavado com água quente, com 50 mL de solução de ácido acético 10% e novamente com água. Depois de lavadas, as amostras foram levadas à estufa, depois de secas, as amostras foram colocadas em dessecador e então pesadas. O cálculo da solubilidade foi feito de acordo com a equação 5, e os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\%E = \frac{(P - P_1)}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

%E = porcentagem de produtos solúveis em NaOH.

P = massa inicial da amostra (g).

P₁ = massa após o ensaio (g).

O teor aceito pela norma é de 11,2 a 17,0 % de solúveis em NaOH 1% (TAPPI T212 om-02).

5.3.2.6 Teor de extrativos etanol/tolueno

Extrativos da madeira são materiais solúveis em solventes neutros e geralmente não são considerados como parte da substância madeira. Estes materiais devem ser removidos antes de qualquer análise química, exceto quando o processo de extração e subsequente lavagem possam interferir com certas análises químicas. A mistura etanol/tolueno é utilizada para extrair gorduras, graxas, algumas resinas e algumas gomas. A água quente é utilizada para extrair taninos, gomas, açúcares, amidos e materiais coloridos.

Foram pesadas amostras de aproximadamente 2 g cada e colocadas em cartuchos de extração cobertos com chumaço de algodão, para evitar perda de material. Os cartuchos foram colocados em tubos de extração com diâmetro interno de 50 mm e capacidade para 100 mL. Em balões previamente secos e tarados foram colocados 200 mL de solução etanol/tolueno (1:2 V/V). Após montagem, a extração seguiu por 6 horas, até que no balão não restasse mais do que 25 mL de solução. Após desmontar a aparelhagem, os balões foram secos em estufa a 105°C, transferidos para dessecador até peso constante e depois pesados. O cálculo foi feito a partir da equação 6 e as análises foram realizadas em triplicata.

$$\%E = \frac{P_1}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

%E = porcentagem de solúveis em etanol/tolueno.

P = massa inicial da amostra (g).

P₁ = massa no balão após o ensaio (g).

5.3.2.7 Teor de extrativos totais

Para a determinação do teor de extrativos totais, foram usadas as mesmas amostras dos ensaios de teor de extrativos etanol/tolueno, desta vez, utilizando etanol como solvente. O material que ficou no cartucho de extração foi seco ao ar e submetido à extração com etanol, para retirar o tolueno residual que pudesse interferir nos ensaios futuros utilizando as mesmas amostras. A destilação segue os mesmos procedimentos da descrita anteriormente para etanol/tolueno, porém o material que fica no balão foi descartado.

A próxima etapa de extração foi utilizada água quente como solvente. O procedimento foi semelhante ao utilizado no item “Solubilidade em água quente” descrito anteriormente. O produto final, que define o teor de extrativos totais é a massa de amostra seca que fica retida no cadinho filtrante. O cálculo foi feito de acordo com a equação 7 e os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\%E = \frac{(P - P_1)}{P} \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

%E = porcentagem de extrativos totais.

P = massa inicial da amostra (g).

P₁ = massa após o ensaio (g).

Os ensaios realizados seguem as normas TAPPI T204 cm-97. O material resultante dos extrativos totais foi utilizado nos ensaios de teor de lignina.

5.3.2.8 Teor de lignina insolúvel

A quantidade de lignina ácida insolúvel na madeira e polpa foi determinada de acordo com a norma TAPPI T222 om-02.

Foram pesadas amostras de resíduos de serragem em diferentes béqueres e acrescentados, aos poucos, 40 mL de ácido sulfúrico 72% a cada béquer, agitando com bastão de vidro. As misturas foram cobertas com vidros de relógio e permaneceram em repouso por 2 horas. Foram adicionados às misturas 300 mL de água destilada e transferidas para erlenmeyer até volume de 575 mL. As misturas ficaram em banho quente por 4 horas, depois foram retiradas e permaneceram inclinadas sobre a bancada de um dia para o outro para que o material insolúvel pudesse precipitar. As amostras foram filtradas utilizando cadinho filtrante sem agitação, pois a lignina precipitada é um material muito delicado e poderia ser solubilizada novamente na solução. As amostras foram lavadas com água quente, deixadas em estufa, colocadas em dessecador e depois pesadas em balança analítica. As análises foram realizadas em triplicata.

5.3.2.9 Teor de lignina solúvel

O teor de lignina solúvel não foi considerado nas análises da serragem por apresentar um valor muito baixo em árvores coníferas, situando-se em um valor entre 0,2 e 0,5% (TAPPI T 222 om-02).

5.3.2.10 Teor de α -celulose e hemicelulose

A separação da celulose em frações é um procedimento muito utilizado para avaliar materiais com os propósitos de conhecer suas características e para realizar operações mais refinadas. Em geral, a α -celulose indica a celulose não degradada, de alto peso molecular contida na fibra, a β -celulose indica celulose degradada e a γ -celulose consiste principalmente de hemicelulose.

5.3.2.10.1 Deslignificação das amostras

Primeiramente as amostras foram deslignificadas seguindo a norma TAPPI Useful Method 249. A partir das amostras deslignificadas, pode-se calcular o teor de celulose da serragem, conhecendo-se o teor de lignina insolúvel e o teor de cinzas, de acordo com a equação 8.

$$\% \text{ celulose} = 100 - (\% \text{ lignina} + \% \text{ cinzas}) \quad (\text{Equação 8})$$

As misturas foram colocadas em erlenmeyers totalmente vedados, para evitar que o gás gerado saísse do sistema. As amostras permaneceram em banho quente até que a serragem adquirisse a coloração amarelo palha, o que indica que as fibras estão perdendo a lignina de sua composição. Após extração da lignina, as fibras foram lavadas, secas e levadas à estufa, depois foram colocadas em dessecador até peso constante para então serem pesadas para análise das frações de celulose, de acordo com a norma TAPPI T203 cm-99.

5.3.2.10.2 Determinação da α -celulose

Para determinar a α -celulose foram adicionados 75 mL de solução de NaOH 17,5% à serragem livre de lignina, anotando o tempo de início da adição. A serragem e o reagente foram agitados com o auxílio de um agitador magnético. Após dispersão, as fibras foram lavadas com mais 25 mL de NaOH completando um volume de 100 mL. Após 30 minutos da primeira adição de NaOH, foram acrescentados 100 mL de água destilada e misturados com bastão de vidro. A mistura permaneceu por mais 30 minutos em repouso para então ser filtrada utilizando cadinhos filtrantes. As fibras lavadas com água foram secas e pesadas para determinar a quantidade de α -celulose contida nos resíduos de serragem. Os ensaios foram realizados em triplicata.

5.3.2.10.3 Determinação da hemicelulose

A determinação da hemicelulose foi feita indiretamente, primeiro calculando-se o teor de celulose total da serragem (holocelulose) através da equação 9.

$$\% \text{ Holocelulose} = 100 - (\% \text{ Lignina} + \% \text{ Cinzas} + \% \text{ Extrativos Totais})$$

(Equação 9)

Para determinação da holocelulose, foram considerados os valores médios obtidos para os teores de lignina, cinzas e extrativos totais. Após a determinação da celulose total, determina-se a quantidade de hemicelulose (β -celulose mais γ -celulose), através da equação 10.

$$\% \text{ Hemicelulose} = \% \text{ Holocelulose} - \% \alpha\text{-Celulose}$$

(Equação 10)

Para o cálculo do teor de hemicelulose, foram considerados os três valores obtidos de α -celulose, e então calculada a média com seu respectivo desvio-padrão.

5.4 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.4.1 Preparação da serragem

A serragem foi seca em estufa durante aproximadamente 24 horas na temperatura de 60°C a fim de se reduzir a umidade do material. A eliminação da água é fundamental, pois sua presença além de fornecer valores errados na pesagem do material, prejudica muito a interação entre o compatibilizante e a serragem, prejudicando suas propriedades mecânicas.

5.4.2 Recobrimento da serragem

Para preparação dos compósitos, primeiramente foi feito o recobrimento da serragem via extrusora, utilizando para isso toda a quantidade em peso da amostra de PPMA da composição do compósito. Esse revestimento foi feito para garantir melhor adesão entre a serragem e o agente compatibilizante, cuja interação é fundamental para que haja reforço mecânico. Outra função do revestimento da serragem é melhorar sua dispersão na matriz de PP já que as fibras polares tendem a se aglomerar e são incompatíveis com a matriz de PP apolar. Nessa etapa da produção, foi fixada a quantidade em peso de serragem como sendo 40%, por ser a quantidade máxima que a extrusora suporta para seu perfeito funcionamento. Para todos os materiais compósitos (exceto para os compósitos A, B e C, os quais foram preparados em uma só etapa sem revestimento), foram usados em seus recobrimentos 40% de serragem em peso, toda quantidade da amostra de PPMA da composição do compósito e PP puro em quantidade suficiente para completar 100% da composição para recobrimento das fibras. A mistura desses componentes era homogeneizada em um saco plástico grande e então extrudada.

5.4.3 Preparação dos compósitos

Os materiais compósitos foram preparados via extrusão através da mistura homogênea da serragem revestida com a quantidade de polipropileno puro necessária para atingir sua composição final (20, 30 ou 35% p/p). A quantidade de serragem revestida e de PP necessário à composição pretendida foram calculados e

anotados para cada material compósito, de forma que a co garantindo a quantidade de cada componente na composição final.

5.5 ENSAIOS MECÂNICOS

5.5.1 Preparação dos corpos de prova

A produção dos corpos de prova foi feita através da utilização de uma prensa hidráulica com aquecimento da marca Solab modelo SL099 (figura 17). Para isso, foram usadas chapas de aço inoxidável, sendo que ficavam duas chapas como apoio nas bases e mais outra chapa com as dimensões requeridas no meio, esta preenchida com o compósito granulado. O conjunto era colocado na prensa e aquecido até a temperatura de 180°C, o qual ficava nessa temperatura por 15 minutos e após esse tempo, aplicava-se uma pressão de 4 toneladas sobre o conjunto e deixava-se por mais 15 minutos sob essa pressão e aquecimento, para garantir que o material ficasse homogêneo e não ocorressem a formação de bolhas dentro dos corpos de prova. O material era resfriado até a temperatura de 80°C através do uso de um banho refrigerante que utilizava uma bomba d' água da marca Solab modelo SL13022 acoplada à prensa. No final, faziam-se os acabamentos dos corpos de prova retirando os excessos das bordas.



FIGURA 17 - Prensa hidráulica com aquecimento da marca Solab modelo SL099.
Fonte: O autor.

5.5.2 Densidade dos materiais

Foram avaliadas as densidades experimentais dos materiais compósitos de acordo com a norma ASTM D 2395-93. O método utilizado foi o de volume deslocado por imersão em água, no qual a amostra seca em formato retangular é pesada em uma balança analítica e em seguida totalmente imersa em água destilada dentro de uma proveta graduada. A amostra foi mantida totalmente imersa com a ajuda de um bastão de vidro, tomando cuidado de se evitar contato entre o bastão e a água, resultando em uma maior variação de volume. A variação do volume de água na proveta corresponde ao volume da amostra, considerando-se que a água destilada apresenta o valor de densidade de 1,0 g/mL na temperatura ambiente. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 11, e os ensaios foram realizados em triplicata.

$$\rho_C = \frac{M_S}{V_W} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

ρ_C = densidade experimental compósito (g/cm³)

M_S = massa da amostra (g)

V_W = variação do volume de água deslocado na proveta (mL)

5.5.3 Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638, a qual define a velocidade de ensaio como sendo 5 mm/min (FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J., 2007). O equipamento utilizado para os ensaios foi a Instron modelo 5567 (figura 18), utilizando uma célula de carga de 30kN. Foram feitas cinco medições de espessura com um micrômetro digital acoplado à Instron e foi calculado o valor médio das medidas que foi usado para calcular a área transversal, multiplicando seu valor pela largura. No total foram realizados seis ensaios para cada tipo de compósito e foi calculada a média de cada propriedade mecânica com seu desvio-padrão.



FIGURA 18 - Instron modelo 5567, utilizada nos ensaios de tração.
Fonte: O autor.

5.5.4 Ensaio de flexão

Os testes de flexão foram realizados no Laboratório de Anatomia da Madeira da UFPR. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D 790 – 00 utilizando flexão sobre 3 pontos, cujo equipamento usado é da marca EMIC modelo DL – 2000 (figura 19) com uma célula de carga de 20kN. Foi determinada a distância entre os suportes como sendo 80 mm e a velocidade de ensaio foi fixada em 15 mm/min. No final foram feitos 9 ensaios para cada material compósito e calculada a média com seu desvio-padrão.



FIGURA 19 - EMIC modelo DL – 2000, utilizada nos ensaios de flexão.
Fonte: O autor

5.5.5 Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados de acordo com a norma ISO 179 no equipamento da marca Pantec modelo PW-4 (figura 20), utilizando-se um pêndulo de 2J. Foram usados corpos de prova sem entalhe para as análises, cuja largura e espessura foram medidas com um paquímetro digital. No total foram realizados 10 ensaios para cada tipo de material, que forneceram os valores médios da resistência ao impacto com seus respectivos desvios-padrão. A resistência ao impacto foi calculada de acordo com a seguinte equação 12.

$$R = \frac{W}{h.b} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

R = Resistência ao Impacto Charpy em corpos de prova sem entalhes;

W = Energia corrigida absorvida na ruptura (J);

h = Espessura do corpo de prova (m);

b = Largura do corpo de prova (m);

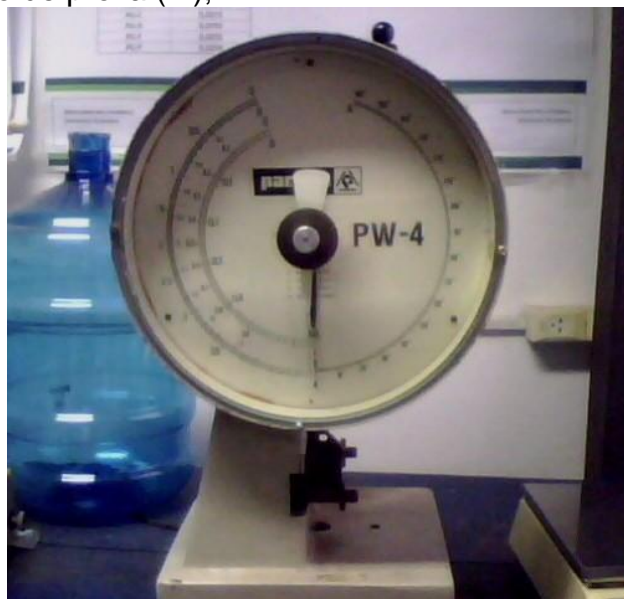


FIGURA 20 - Pêndulo de impacto da marca Pantec modelo PW-4.

Fonte: O autor.

5.6 TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os testes de absorção de água foram realizados de acordo com a norma ASTM D 570 – 98, utilizando o teste de imersão em água pelo período de 24 horas. Primeiramente, as amostras foram secas em estufa pelo período de 24 horas na temperatura de 50°C, depois resfriadas em dessecador e então rapidamente pesadas em uma balança analítica com quatro casas de precisão. Após as

pesagens, as amostras foram colocadas em um recipiente contendo água destilada à temperatura ambiente de aproximadamente 23°C e mantidas totalmente imersas pelo período de 24 horas. Após o período de imersão, as amostras foram retiradas da água e suas superfícies foram secas com o auxílio de um papel absorvente para eliminar a água depositada sobre as amostras, e então pesadas novamente. As análises foram realizadas em triplicata para cada tipo de material compósito.

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram analisadas as superfícies de fratura de algumas amostras dos ensaios de tração através da microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram metalizadas com ouro no equipamento Shymadzu IC-50 com ION Coater, durante o tempo de 40 segundos. As amostras recobertas foram analisadas no equipamento JEOL modelo JSM6360 LV a 15KV e 0,65A. Os ensaios foram realizadas no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE DOS COMPATIBILIZANTES

6.1.1 Amostras de PPMA

As amostras de PPMA utilizadas no trabalho foram preparadas de acordo com as composições da tabela 10 através de extrusão reativa. Os reagentes foram misturados com o polímero em um saco plástico e em seguida, o material foi processado em condições que permitissem a obtenção de um filamento.

TABELA 10 - Amostras preparadas e suas composições de reagentes utilizadas na graftização do PP.

PPMA	PP	A. Maleico	P. Dicumila	P. Benzoíla	P. Benzoíla (75% pureza)
F1 (PPMA comercial)	99,43%	0,57%			
F2	99,5%	0,5%			
F3	99,0%	1,0%			
F4	99,0%	0,5%	0,5%		
F5	98,5%	1,0%	0,5%		
F6	98,5%	0,5%	1,0%		
F7	98,0%	1,0%	1,0%		
F8	99,0%	0,5%		0,5%	0,38%
F9	98,5%	1,0%		0,5%	0,38%
F10	98,5%	0,5%		1,0%	0,75%
F11	98,0%	1,0%		1,0%	0,75%
PP puro	100%				

A tabela 11 apresenta as condições de temperatura e velocidade de rotação da rosca da extrusora para o processamento de cada amostra de PPMA, dos quais pode ser observado que as condições de processamento variaram um pouco. Isto foi necessário para tornar possível o processo de extrusão já que as amostras de PPMA foram preparadas com diferentes quantidades de peróxido e anidrido maleico.

TABELA 11 - Condições de processamento na extrusão reativa para cada amostra de PPMA.

PPMA	Rotação (rpm)	Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Cabeçote (°C)
F2	40	167	167	166	160
F3	37	180	185	185	185
F4	50	195	195	195	190
F5	53	190	190	190	190
F6	50	188	185	185	185
F7	50	175	175	170	168
F8	50	173	170	170	170
F9	45	157	157	157	157
F10	25	157	157	157	154
F11	25	160	156	156	158

6.1.2 Infravermelho das amostras

As amostras de PPMA e do PP puro foram analisadas na faixa espectral de 4000 a 600 cm^{-1} utilizando a resolução espectral de 4 cm^{-1} e foram feitos o total de 16 escaneamentos para cada amostra. Os espectros obtidos foram tratados no software OriginPro 6.1, nos quais foram feitas linhas de base e suavização de 25 pontos para cada espectro a fim de se reduzir o ruído e facilitar a análise das amostras. As amostras foram analisadas em triplicata para confirmar a tendência espectral de cada uma, cujos resultados foram todos colocados em um mesmo gráfico, resultando na figura 21.

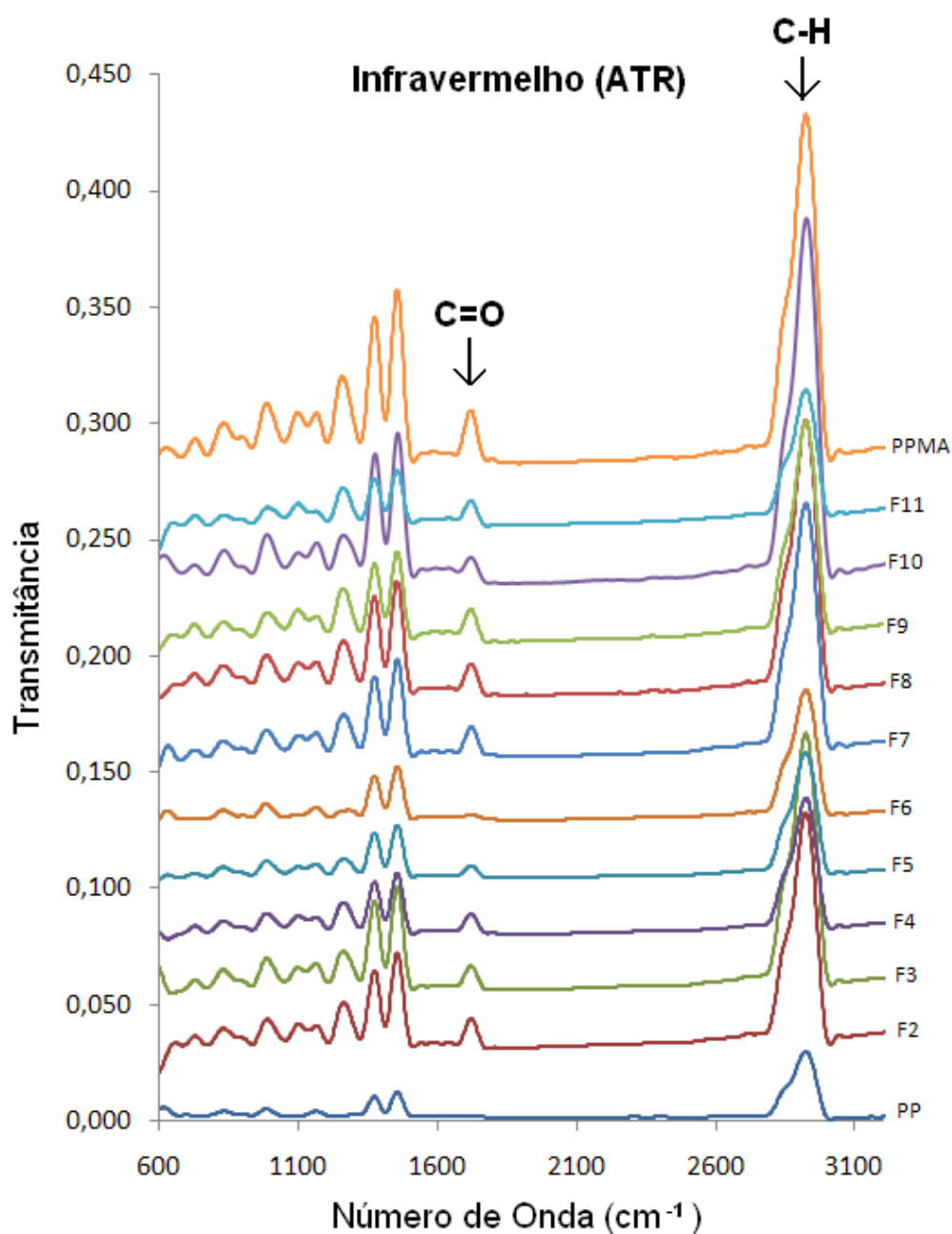


FIGURA 21 - Resultados das análises de infravermelho por ATR das amostras de PPMA.

As bandas que se encontram na região de comprimento de onda entre 1600-1800 cm^{-1} correspondem à ligação da carbonila, que foram encontradas na região de 1720 cm^{-1} das amostras, sem interferência espectral. Para verificar a mudança no polipropileno com a funcionalização das amostras, foi usado para efeito de comparação a análise de uma amostra comercial de PPMA, da qual obteve-se a banda de carbonila no mesmo número de onda das amostras graftizadas via extrusão reativa. Como era de se esperar, essa banda não foi encontrada na

amostra de polipropileno puro devido à ausência de carbonila, o que demonstra a incorporação do anidrido maleico pela matriz de PP nos compatibilizantes.

Para saber quais das amostras tiveram maior quantidade de anidrido maleico incorporada ao polipropileno, foi realizada uma comparação qualitativa através da razão da intensidade da banda da carbonila sobre a banda das ligações carbono-hidrogênio, que correspondem à matriz. Quanto maior o valor da razão, maior é o teor de graftização da matriz. A tabela 12 apresenta os resultados da análise qualitativa, cujos valores são representativos das análises realizadas em triplicata das amostras. A análise quantitativa do teor de graftização das amostras demonstrou ser inviável, pois a técnica de infravermelho analisa uma região muito pequena das amostras, não conseguindo representar efetivamente a composição média do material.

TABELA 12 - Comparação qualitativa entre as amostras de PPMA.

PPMA	A (C=O)	A (C-H)	A(C=O)/A(C-Hx)
PPMA comercial	0,0307	0,1578	0,1944
F2	0,0157	0,0899	0,1745
F3	0,0166	0,1167	0,1418
F4	0,0214	0,1096	0,1952
F5	0,0156	0,0904	0,1722
F6	0,0069	0,0605	0,1143
F7	0,0086	0,0406	0,2118
F8	0,0233	0,1568	0,1484
F9	0,0200	0,1012	0,1982
F10	0,0131	0,1236	0,1058
F11	0,0168	0,0645	0,2610

As amostras de PPMA que obtiveram os maiores teores de graftização foram as amostras de F7 e F11. Esse resultado era esperado, pois foram as amostras preparadas com maior quantidade de anidrido maleico em sua composição e com os maiores teores de peróxido orgânico para facilitar o processo de graftização.

A amostra F6, diferentemente das outras e do polipropileno, apresentou uma banda da carbonila de intensidade muito baixa, o que significa que seu teor de graftização foi muito baixo provavelmente devido ao fato do consumo do peróxido de dicumila ter ocorrido essencialmente na cisão de cadeias do polipropileno. E durante

o processo de rearranjo das cadeias moleculares da matriz, a quantidade de anidrido maleico utilizado demonstrou ser insuficiente para conseguir reagir em quantidade significativa com o peróxido e ser incorporado na matriz.

6.1.3 Índice de fluidez das amostras

O índice de fluidez dos compatibilizantes foi medido de acordo com a norma ASTM D1238 no Laboratório de Materiais da Renault do Brasil S.A. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 13.

TABELA 13 - Índice de fluidez das amostras de PPMA preparadas.

Amostra de PPMA	Índice de Fluidez (g/10 min)
PP	3,208
F1 (PPMA Comercial)	54,0
F2	5,56
F3	5,04
<u>F4</u>	53,79
<u>F5</u>	27,8
<u>F6</u>	108,1
<u>F7</u>	149,85
F8	6,58
F9	6,54
F10	6,42
F11	5,24

Fonte: TROMBETTA, E., 2010.

A partir desses resultados, observa-se que as amostras de PPMA preparadas com peróxido de dicumila como iniciador de radicais livres tiveram altos índices de fluidez, o que demonstra a sua alta capacidade de cisão das cadeias moleculares do polímero resultando em grande queda no seu peso molecular. Por outro lado, o peróxido de benzoíla demonstrou não ter uma influência significativa na mudança do peso molecular do polímero, tendo valores semelhantes ao das amostras de PPMA preparadas apenas com anidrido maleico.

Com relação ao processamento dos materiais na graftização via extrusão reativa, foi encontrada uma grande dificuldade na produção das amostras preparadas com peróxido de dicumila, pois a queda no peso molecular das amostras

gerava como consequência a formação de um material muito pouco viscoso, difícil de ser processado continuamente por extrusão. Das amostras produzidas com peróxido de dicumila, a amostra produzida com 1,0% p/p de anidrido maleico e 0,5% p/p de peróxido (F5) apresentou melhor processamento devido ao seu moderado valor de índice de fluidez, sendo viável sua produção por extrusão em larga escala. Seu índice de fluidez inferior em relação à amostra preparada com 0,5% p/p de anidrido maleico e a mesma quantidade de peróxido de dicumila deve-se ao fato que a degradação do PP pode ser reduzida em altas concentrações de anidrido (SHI, D. et al., 2001). A tabela 14 a seguir mostra um resumo das características encontradas das amostras de PPMA produzidas.

TABELA 14 - Resumo das características das amostras de PPMA produzidas.

PPMA	Infravermelho (Carbonila)	Índice de Fluidez
F2	OK	OK
F3	OK	OK
F4	OK	Alto
F5	OK	OK
F6	Sinal Fraco	Muito Alto
F7	OK	Muito Alto
F8	OK	OK
F9	OK	OK
F10	OK	OK
F11	OK	OK

Neste trabalho, foram produzidos compósitos utilizando a amostra contendo 0,5% p/p de anidrido maleico (F2) para ser comparado com os compósitos preparados sem o uso de PPMA, a fim de se comprovar a sua eficiência como compatibilizante para reforço mecânico em compósitos PP/serragem. Foram também usadas as amostras preparadas com 1,0% p/p de anidrido maleico na presença de 1,0% de peróxido orgânico (F7 e F11 amostras com altos teores de graftização.) para preparação de compósitos, visando analisar o efeito do alto e do baixo índice de fluidez da amostra de PPMA sobre as propriedades dos compósitos. Por último, foram preparados compósitos com a amostra de PPMA que apresentou moderado índice de fluidez e boa intensidade na análise de espectroscopia na

região do infravermelho na região da carbonila (F5), cujo processamento via extrusão demonstrou ser mais fácil.

6.2 ANÁLISE DA SERRAGEM

A distribuição granulométrica demonstrou que 33% p/p da serragem era composta de partículas com tamanho inferior a 60 mesh enquanto que 40% p/p das partículas tinham o tamanho situado entre 60 e 40 mesh, os 27% restantes eram de partículas com tamanhos maiores a 40 mesh. O tamanho das peneiras de 40 e 60 mesh correspondem aos tamanhos de 0,420 e 0,250 mm, respectivamente (MSPC, 2009).

A distribuição de tamanhos de partícula da serragem utilizada no trabalho pode ser vista no gráfico da figura 22.

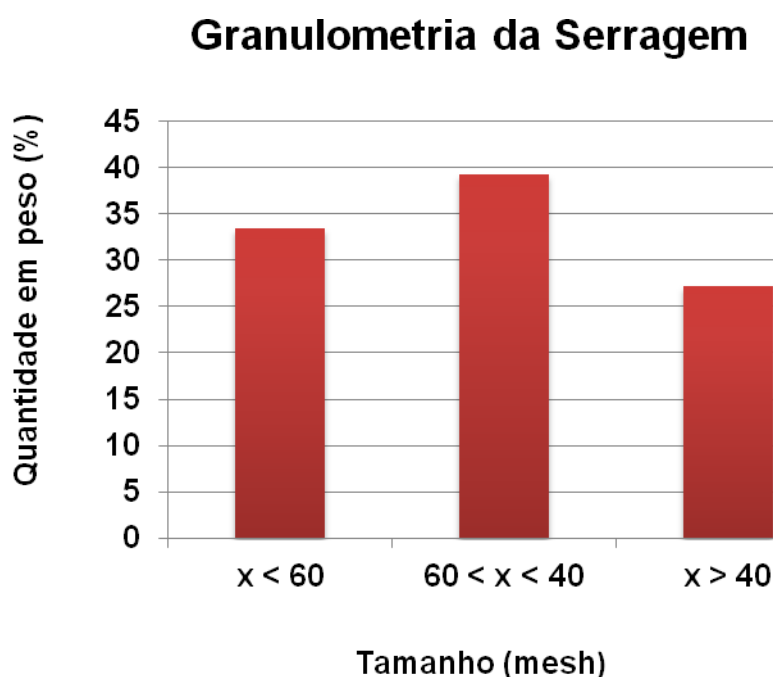


FIGURA 22. Resultado da análise granulométrica da serragem.

Com relação à composição da serragem, os resultados da análise química e de solubilidade obtidos estão listados na tabela 15, cujos valores são médias obtidas de testes realizados em triplicata com seus respectivos desvios-padrão.

TABELA 15 - Resultados da análise química e de solubilidade da serragem.

ANÁLISES	VALORES (%)
Teor de umidade	8,49 ± 0,17
Teor de cinzas	0,25 ± 0,01
Solubilidade em água fria	2,83 ± 0,54
Solubilidade em água quente	3,48 ± 0,26
Solubilidade em NaOH 1%	15,00 ± 1,24
Extrativos Etanol/Tolueno	5,71 ± 0,15
Extrativos totais	6,71 ± 0,07
Lignina insolúvel	28,98 ± 0,01
Teor de holocelulose (celulose total)	64,06 ± 0,01
α-Celulose	59,45 ± 0,37
Teor de hemicelulose	4,61 ± 0,37

É importante a determinação da composição química da madeira, pois ela varia de acordo com as diferentes partes da árvore (raízes, tronco, ramos e casca), tipo de lenho e também com as condições ambientais de crescimento (localização geográfica, clima, tipo de solo etc.). Além disso, pode-se correlacionar a composição química da madeira às suas propriedades mecânicas, na qual teores elevados de celulose estão associados a uma maior resistência à tração da madeira sólida enquanto que teores altos de lignina aumentam a resistência à compressão (SCHNIEWIND e BERNDT, 1991; PEREIRA et al., 2003). Nos materiais compósitos, a lignina presente na serragem geralmente torna o material mais fraco, porque ela queima facilmente durante o processamento do material e libera CO₂, tornando a densidade do produto inferior e assim, enfraquece o material em exposição ao ar livre (KLYOSOV, A. A., 2007).

6.3 COMPÓSITOS PRODUZIDOS

A tabela 16 mostra a composição dos compósitos preparados. As amostras da série A foram preparadas utilizando fibras não revestidas com polímero e PPMA, em apenas uma etapa. No caso das amostras da série B, houve recobrimento de fibras utilizando apenas PP puro, e após o recobrimento, foi adicionada a quantidade restante de PP necessária para adquirir a composição final do compósito. As demais

amostras foram preparadas com fibras contendo 10% de diferentes amostras de PPMA e a quantidade mínima de PP necessária ao processamento, conforme explicado na parte experimental.

TABELA 16 - Composição dos compósitos preparados no trabalho.

COMPÓSITOS	Amostra de PPMA	Serragem (%)	PP (%)
A1	10% de F2 - sem revestimento	20	70
A2		30	60
A3		35	55
B1	0%	20	80
B2		30	70
B3		35	65
C1	10% - F2	20	70
C2		30	60
C3		35	55
D1	10% - F5	20	70
D2		30	60
D3		35	55
E1	10% - F11	20	70
E2		30	60
E3		35	55
F1	10% - F7	20	70
F2		30	60
F3		35	55

6.4 DENSIDADE DOS COMPÓSITOS PRODUZIDOS

Os resultados para densidade experimental dos compósitos foram comparados com seus valores teóricos, os quais foram determinados de acordo com a equação 13.

$$\frac{1}{\rho_C} = \frac{W_{PP}}{\rho_{PP}} + \frac{W_{PPMA}}{\rho_{PPMA}} + \frac{W_S}{\rho_S} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

ρ_C = densidade teórica do compósito (g/cm³)

ρ_{PP} = densidade do polipropileno (g/cm³)

ρ_{PPMA} = densidade da amostra de PPMA (g/cm³)

ρ_S = densidade teórica da serragem (g/cm³)

W_{PP} = fração em massa do polipropileno (%)

W_{PPMA} = fração em massa do PPMA (%)

W_S = fração em massa da serragem (%)

Neste estudo, as densidades das amostras de PPMA foram determinadas experimentalmente pelo método de imersão em água. O valor da densidade do PP é $0,903 \text{ g/cm}^3$, e o valor da densidade aparente da serragem utilizada no trabalho foi determinada segundo a norma D792-00, encontrando-se o valor de $0,374 \text{ g/cm}^3$. Entretanto, a densidade da serragem nos compósitos plástico/madeira apresenta valores situados entre $1,3$ e $1,5 \text{ g/cm}^3$, devido à compressão das fibras celulósicas durante o processo de extrusão (KLYOSOV, A. A., 2007). Com o objetivo de avaliar o teor de serragem efetivamente incorporado aos compósitos, foram comparadas as densidades teóricas e experimentais dos materiais. Para o cálculo da densidade teórica dos compósitos, foram considerados ambos os valores de serragem ($1,3$ e $1,5 \text{ g/cm}^3$) e então foram calculados os valores médios com seus respectivos desvios-padrão. Os valores médios de densidade obtidas das amostras de PPMA são: $F2 = 0,89 \text{ g/cm}^3$, $F5 = 0,82 \text{ g/cm}^3$, $F7 = 0,82 \text{ g/cm}^3$, $F11 = 0,90 \text{ g/cm}^3$.

A tabela 17 a seguir contém os resultados das densidades experimentais e teóricas para cada fração de compósito produzido.

TABELA 17 - Densidades experimentais e teóricas dos compósitos produzidos.

Compósitos	d experimental (g/cm³)	d teórica (g/cm³)
A1	$0,98 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,01$
A2	$1,02 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,02$
A3	$1,05 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,02$
B1	$0,98 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,01$
B2	$1,02 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,02$
B3	$1,01 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,02$
C1	$1,00 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,01$
C2	$1,00 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,02$
C3	$1,01 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,02$
D1	$0,93 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,01$
D2	$0,92 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,02$
D3	$1,00 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,02$
E1	$1,02 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,01$
E2	$0,96 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,02$
E3	$1,03 \pm 0,04$	$1,03 \pm 0,02$
F1	$0,93 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,01$
F2	$0,99 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$
F3	$1,01 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,02$

Comparando-se as densidades experimentais e teóricas, comprova-se que os valores de densidade experimental estão de acordo com os valores teóricos calculados dos compósitos, considerando-se os desvios-padrão. Também pode se concluir que os materiais apresentam uma quantidade de poros muito baixa, uma vez que uma grande quantidade de poros afetaria a densidade dos materiais resultando em valores inferiores. Além disto, após a ruptura dos corpos de prova preparados por compressão, não foram observados vazios nos corpos de prova de tração, impacto ou flexão. Portanto, pode ser concluído que o processamento dos corpos de prova por compressão resulta em materiais bastante compactos, ao contrário do processamento por injeção, o qual pode gerar mais facilmente compósitos contendo vazios que são observados na região da fratura dos materiais após ensaios de tração (TROMBETTA, E, 2010). Essa presença de vazios afeta negativamente a resistência do material, como também afeta os resultados dos ensaios mecânicos dos materiais gerando dados incorretos.

Caso os compósitos tivessem obtido valores de densidade inferiores daqueles obtidos pelo cálculo teórico, o volume de poros para cada material compósito poderia ser determinado através da equação 14.

$$V_v = 1 - \rho_c \left[\left(\frac{W_s}{\rho_s} \right) + \left(\frac{W_{PP}}{\rho_{PP}} \right) + \left(\frac{W_{PPMA}}{\rho_{PPMA}} \right) \right] \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

V_v = volume de vazio no compósito.

ρ_c = densidade experimental do compósito (g/cm³).

W_s = fração em peso de serragem (%).

ρ_s = densidade da serragem no compósito (g/cm³).

W_{PP} = fração em peso de polipropileno (%).

ρ_{PP} = densidade do polipropileno (g/cm³).

W_{PPMA} = fração em peso do PPMA (%).

ρ_{PPMA} = densidade do PPMA (g/cm³).

A determinação do volume de serragem incorporado no material compósito também é possível, através do uso da equação 15.

$$V_f = \frac{\rho_c}{\rho_f} \cdot m_f$$

(Equação 15)

Onde:

V_f = volume de fibra.

ρ_c = densidade experimental do compósito (g/cm³).

ρ_f = densidade da fibra (g/cm³).

m_f = fração em massa de fibra.

O fato dos resultados experimentais e teóricos serem semelhantes era esperado, uma vez que as concentrações para composição final dos materiais produzidos foram previamente calculadas. Dos materiais analisados, D2 e E2 apresentaram valores um pouco inferiores aos valores teóricos, o que pode ser explicado por uma menor quantidade de serragem agregada ao material compósito, uma vez que a serragem apresenta valores de densidade superiores ao do polipropileno quando incorporado ao material compósito. O compósito E1 apresentou um valor ligeiramente superior, o que pode ser explicado por uma quantidade de serragem maior agregada ao material.

A determinação do volume de serragem para cada material compósito não foi calculada devido à imprecisão da verdadeira densidade da serragem no material compósito (valores situados entre 1,3 e 1,5 g/cm³) e também ao desvio-padrão gerado pela determinação experimental da densidade dos compósitos. Quando considerados ambos os valores máximos e mínimos das duas variáveis, resulta em um valor de volume de serragem com intervalo de confiança muito grande, não tendo valor representativo.

6.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO

6.5.1 Tensão máxima e de ruptura

As figuras 23 e 24 mostram os resultados de tensão máxima e tensão de ruptura dos materiais compósitos produzidos, respectivamente.

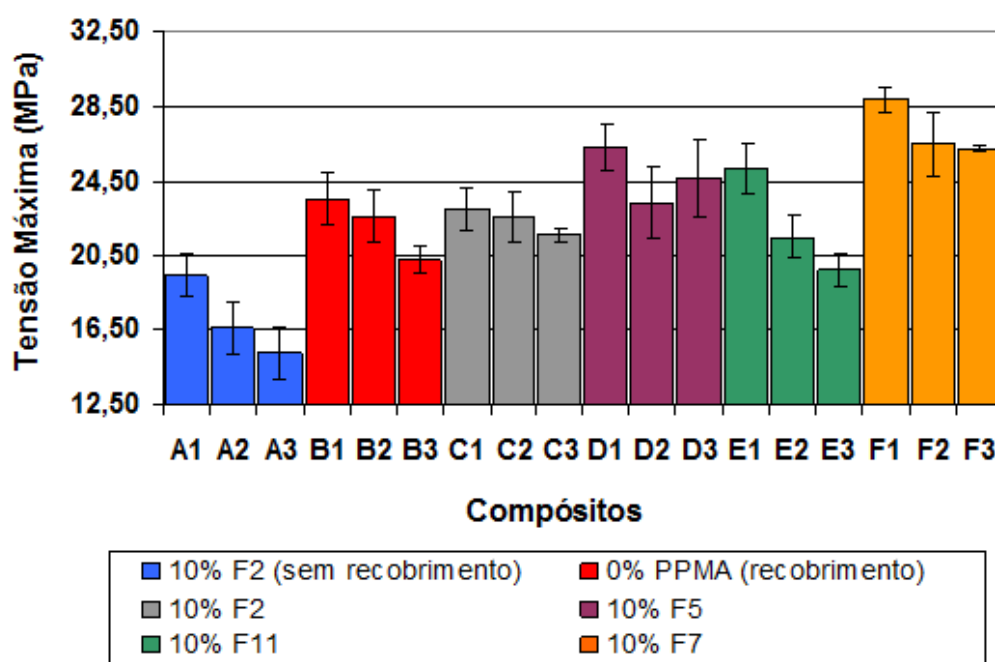


FIGURA 23 - Tensão máxima dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.

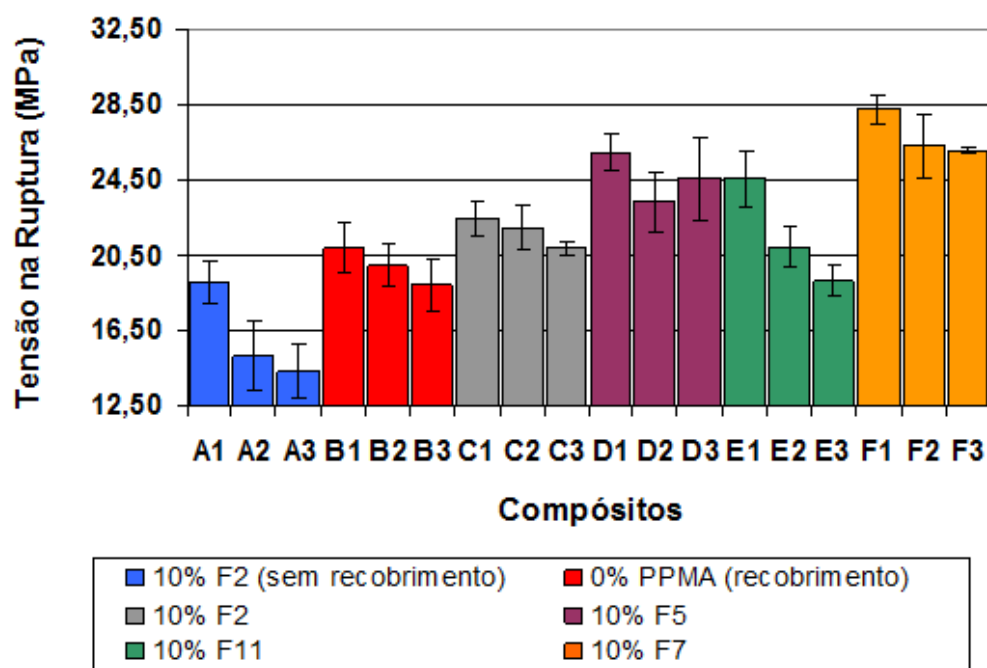


FIGURA 24 - Tensão de ruptura dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.

Primeiramente, percebe-se que as tensões máximas dos materiais diminuem à medida que há um aumento na concentração da serragem, fato que pode ser atribuído a má dispersão das fibras ao longo da matriz, uma vez que a tendência dos materiais, havendo uma boa adesão fibra/matriz, seria a de aumentar sua resistência com o aumento na concentração de serragem, que foi utilizado como reforço. Outra questão observada nos gráficos de tensão é o fato dos compósitos produzidos sem revestimento de fibras terem obtido os piores resultados, o que pode ser atribuído a uma dispersão muito ruim das fibras na matriz e também à sua baixa adesão. Além disso, a preparação dos compósitos sem revestimento das fibras diminui muito a probabilidade de interação entre a amostra de PPMA e as fibras, cujo reforço só acontece quando estão em contato direto. Comparando-se o valor de tensão máxima do compósito preparado sem amostra de PPMA com o compósito preparado com F2, percebe-se que o efeito de reforço é mais bem observado em maiores concentrações de serragem. No entanto, ao se comparar os resultados de valor de tensão máxima com os valores de tensão na ruptura dos gráficos, observa-se que o PPMA tem um efeito de diminuição na ductibilidade dos materiais, uma vez que os resultados de tensão máxima e de ruptura tiveram praticamente o mesmo valor nos compósitos preparados com F2, à medida que os compósitos preparados sem PPMA tiveram uma queda perceptível de tensão até o ponto de ruptura.

Dos compósitos produzidos, aqueles que foram preparados com F7 tiveram os melhores resultados. Pode-se correlacionar esse resultado com o fato que a amostra F7, por ter um alto índice de fluidez e também um alto teor de graftização, ficou mais fácil de obter um bom molhamento das fibras de madeira pelo PPMA e também ficou mais fácil a dispersão das fibras na mistura PPMA/PP, favorecendo a interação matriz/serragem e aumentando o reforço.

Os compósitos produzidos com a amostra F5 tiveram bons resultados, porém tiveram resultados inferiores em relação ao F7 devido ao fato de apresentar um índice de fluidez inferior e com isso ter um menor grau de molhabilidade e menor dispersão das fibras por parte do PPMA. Observa-se nesse caso uma exceção na tendência de queda das propriedades mecânicas dos compósitos com o aumento de serragem, o que pode ser explicado pela diferença entre a densidade teórica e experimental dos materiais, que demonstra que houve uma quantidade de serragem agregada diferente daquela pretendida, principalmente pelo compósito D2. Também

deve ser considerada a variação relativa ao desvio-padrão dos resultados dos ensaios.

Com relação ao teor de graftização, comparando os compósitos produzidos com F2 em relação ao F11, que teve maior quantidade de anidrido maleico graftizado, porém com índice de fluidez semelhante, observa-se que o F11 demonstrou ser superior apenas nos compósitos produzidos com menores quantidades de serragem, fato que pode ser relacionado à capacidade da dispersão das fibras com o uso do equipamento deste estudo e a interação com a matriz ser facilitada em menores quantidades de serragem. Porém, em maiores concentrações de serragem, o teor de graftização nas amostras de PPMA parece não ter influência significativa nas propriedades de tração dos materiais, uma vez que as fibras não se dispersam eficientemente na matriz, e portanto, o PPMA não consegue interagir adequadamente com as fibras, resultando em baixo reforço. Isso comprova que o teor de graftização do PPMA também tem uma grande importância no reforço mecânico dos compósitos PP/serragem, porém se seu índice de fluidez for baixo, a interação com o compatibilizante é comprometida, pois a molhabilidade sobre as fibras é baixa diminuindo assim a dispersão e a adesão das fibras na matriz.

6.5.2 Módulo de Young

A figura 25 mostra os resultados do módulo de elasticidade dos compósitos produzidos.

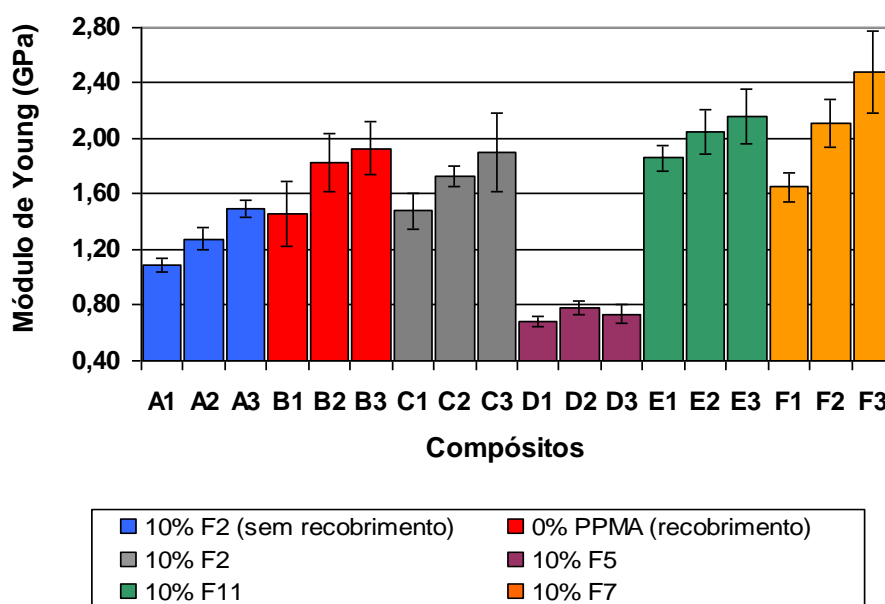


FIGURA 25 - Módulo de Young dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.

Observa-se que o módulo de Young aumenta à medida que o teor de fibra aumenta, e isto é esperado, pois a tendência dos materiais é de aumentarem sua rigidez à medida que incorporam mais serragem na matriz como reforço. No gráfico, a única irregularidade apresentada foram os materiais produzidos com F5, dos quais já foi comprovada uma irregularidade entre a quantidade de serragem teórica pretendida e a quantidade real agregada, a partir da comparação entre os resultados de densidade teórica e experimental desses compósitos.

6.5.3 Deformação nos ensaios de tração

A figura 26 mostra o percentual de deformação total dos compósitos até a ruptura.

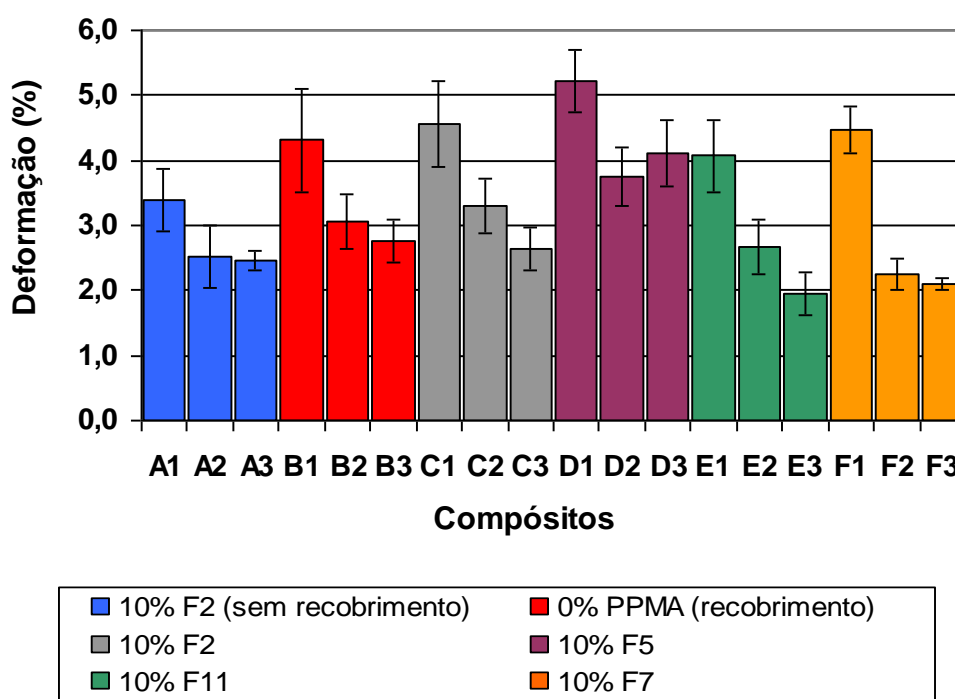


FIGURA 26 - Deformação dos compósitos obtidos nos ensaios de tração.

A partir do gráfico de deformação dos compósitos, percebe-se que a tendência dos materiais em perderem ductibilidade em função da quantidade de reforço inserido é comprovada, e também que ao comparar esses valores com o módulo de Young dos compósitos, a relação inversa entre rigidez e deformação do material é perceptível.

6.6 ENSAIOS DE FLEXÃO

A figura 27 representa a tensão máxima de ruptura dos compósitos nos ensaios de flexão.

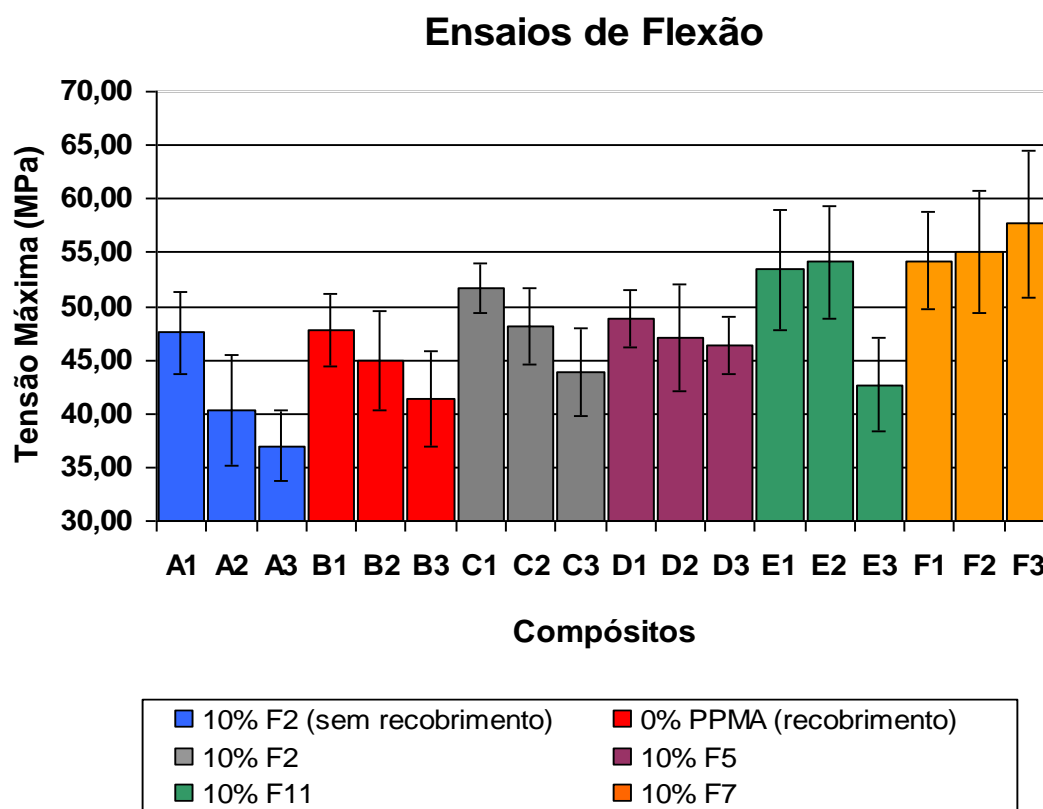


FIGURA 27 - Tensão máxima dos compósitos obtidos nos ensaios de flexão.

A partir dos ensaios de flexão, comprova-se novamente a necessidade de revestir as fibras com PPMA antes da produção dos compósitos, visto que os compósitos preparados em uma etapa sem revestimento de fibras tiveram novamente os piores resultados em um ensaio mecânico. Percebe-se também que à medida em que existe um aumento na quantidade de serragem dos compósitos, ocorre uma diminuição no valor de tensão máxima nos ensaios de flexão, o que pode ser atribuído a uma dispersão ruim das fibras pois a tendência dos materiais seria aumentar a sua resistência com o aumento da quantidade de reforço. Outro fato perceptível no gráfico é a menor diferença na queda dos valores de tensão máxima dos compósitos preparados com as amostras de PPMA com maiores índices de fluidez (F5 e F11), à medida em que houve aumento na quantidade de serragem. Isso demonstra que a aderência e dispersão das fibras geradas pelas

amostras de PPMA com maiores índices de fluidez são fundamentais para que ocorra reforço mecânico, e que novamente o compatibilizante F7 gerou melhores resultados por apresentar o maior índice de fluidez em relação as outras amostras de PPMA, e consequente maior grau de molhabilidade sobre as fibras. Comprova-se novamente o efeito de reforço do PPMA sobre os compósitos PP/serragem, uma vez que os materiais produzidos com F2 tiveram resultados superiores aos produzidos sem amostra de PPMA nos três compósitos com diferentes quantidades de serragem incorporadas. No caso do F11, o seu alto teor de graftização teve um bom efeito reforçador quando em quantidades menores de serragem, mas à medida que o aumento foi mais acentuado, o PPMA com baixo índice de fluidez não conseguiu dispersar bem as fibras e aderí-las adequadamente como reforço na matriz, uma vez que quanto menor o índice de fluidez do PPMA menor será o grau de molhabilidade deste sobre a serragem, gerando menor interação.

6.7 ENSAIOS DE IMPACTO

A figura 28 mostra os resultados dos ensaios de impacto dos materiais produzidos.

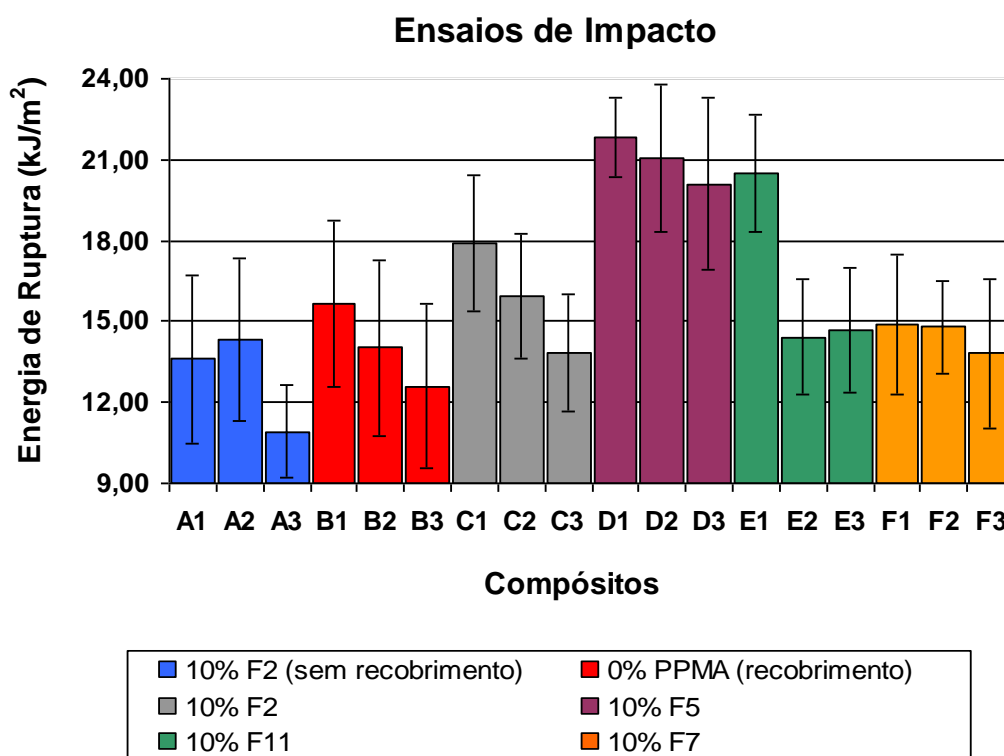


FIGURA 28 - Resultados dos ensaios de impacto realizados nos materiais.

A partir do gráfico, observa-se novamente que os compósitos preparados sem revestimento de fibras tiveram efeito negativo na resistência mecânica dos materiais, o que pode ser atribuído ao fato do revestimento ser fundamental tanto para melhor dispersão quanto para colocar o compatibilizante mais próximo às fibras, para que este consiga promover reforço. Observa-se também que a tendência geral dos materiais é diminuir a sua resistência com o aumento na quantidade de serragem, o que pode ser atribuído a uma dispersão ruim das fibras na matriz, resultando em baixa contribuição como reforço mecânico. A partir da comparação dos compósitos preparados sem amostra de PPMA com aqueles preparados com F2 (0,5% p/p de anidrido maleico), pode-se afirmar que o PPMA tem efeito positivo na resistência ao impacto de compósitos PP/serragem, uma vez que esses compósitos obtiveram resultados superiores nas três composições de diferentes quantidades de serragem.

Observa-se nos compósitos preparados com F11 uma grande queda na resistência ao impacto com o aumento da serragem, do qual os compósitos preparados com peso teórico de 20% p/p tiveram um resultado muito superior daqueles preparados com peso teórico de 30 e 35% p/p. Isso pode ser explicado pelo fato de que o compósito produzido com 20% p/p de serragem ter maior dispersão de fibras e maior interação com a matriz, visto que em quantidades inferiores de serragem a sua incorporação pela matriz tem maior facilidade do que em maiores concentrações. Como o índice de fluidez do compatibilizante F11 é baixo, a sua molhabilidade sobre a serragem também é baixa e isso compromete o reforço do material quando ele é produzido com maiores quantidades de serragem, o qual não consegue ter uma boa dispersão e interação com a matriz. Outro fato importante é do compatibilizante F11 promover maior resistência ao compósito que o compatibilizante F2 na quantidade teórica de 20% p/p de serragem, o que pode ser explicado pelo seu alto teor de graftização e maior número de grupamentos carbonila disponíveis para interagir na interface fibra/matriz, promovendo maior reforço.

Outro aspecto importante nos ensaios de impacto foram os baixos valores obtidos nos compósitos produzidos com F7, dos quais obtiveram os melhores resultados nos ensaios de tração. Esse fato pode ser atribuído ao baixo peso molecular da amostra F7 (Índice de fluidez = 149,85 g/10 min), causado pela alta concentração de peróxido de dicumila utilizado como iniciador de radicais livres, que

gerou muita cisão das cadeias moleculares com conseqüente mudança em suas propriedades reológicas.

Com relação aos compósitos produzidos com F5, os quais obtiveram os melhores resultados relativos à resistência ao impacto, pode-se concluir que a amostra de PPMA teve uma queda adequada em seu peso molecular, de forma que o material pôde apresentar maior resistência ao impacto. Em um estudo de propriedades de PP, Xu et al (2001) relatam que a cristalinidade do polímero aumenta e o tamanho dos esferulitos do PP diminui com a adição de agente de nucleação. No entanto, a resistência ao impacto do PP aumenta com a diminuição do tamanho dos esferulitos até um determinado valor e então cai. Isto pode ser associado à amostra F5 pois, em vez de agentes de nucleação adicionados que permitem um melhor empacotamento do material devido ao menor tamanho dos esferulitos, o PP sofreu cisão de cadeias no processo de extrusão reativa e permitiu que, com o peso molecular mais baixo, o polímero tivesse esferulitos de tamanho ideal para que ocorresse o aumento da resistência ao impacto. À medida que esses esferulitos diminuíram muito, com a queda adicional do peso molecular (amostras de PPMA de índices de fluidez maior), o material polimérico já não tinha resistência suficiente para absorver a energia de impacto. Quando o polímero possui um peso molecular muito baixo, as interações entre as cadeias diminuem assim como os entrelaçamentos entre as cadeias, resultando em uma perda de resistência do material. No entanto, se as cadeias poliméricas são grandes demais, o material não pode se empacotar bem, a cristalinidade diminui e provavelmente os esferulitos do PP não têm tamanho adequado e não estão homoganeamente distribuídos de forma que o material apresente boa resistência ao impacto. Em resumo, para o material apresentar boa resistência à tração, as cadeias moleculares devem poder interagir bastante e entrelaçar umas com as outras. Por outro lado, a resistência ao impacto aumenta à medida que os esferulitos do material têm tamanhos ideais que permitam a dissipação da energia de impacto, se os esferulitos crescem muito de tamanho, atuam como pontos concentradores de tensão e a resistência ao impacto diminui. Uma prova de ter acontecido esse fenômeno pode ser visto nos maiores valores de deformação de ruptura dos compósitos preparados com F5 nos ensaios de tração. Essa melhora na propriedade de deformação da amostra de PPMA promoveu um aumento na resistência ao impacto, tornando os materiais compósitos produzidos

com F5 (índice de fluidez = 27,8 g/10 min) com resistência superior aos outros materiais contendo outras amostras de PPMA.

6.8 ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A figura 29 mostra a porcentagem da quantidade de água em peso dos compósitos após os ensaios de imersão no período de 24 horas.

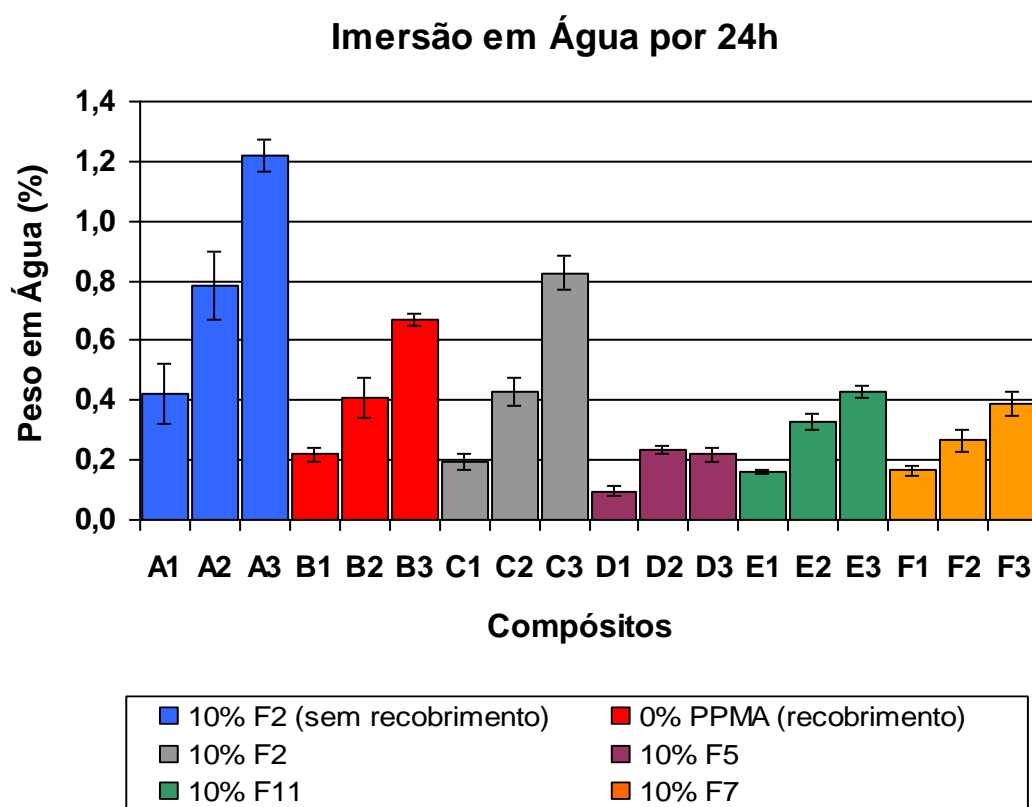


FIGURA 29 - Quantidade de água em peso absorvida pelos compósitos no período de 24 horas.

A partir dos resultados, observa-se novamente a importância do revestimento das fibras na preparação dos compósitos, uma vez que a preparação dos compósitos sem revestimento diminui muito a chance de dispersão das fibras, as quais tendem a se aglomerar entre si, dificultando o molhamento destas pela matriz. A serragem quando aglomerada na matriz, tende a tornar o material compósito muito mais vulnerável à absorção de água, pois a serragem é um material bastante hidrofílico e o baixo revestimento por parte da matriz tende a deixar a serragem mais exposta e vulnerável ao ambiente e à umidade. Pode-se concluir também que com o aumento da serragem, tanto os compósitos sem PPMA, sem revestimento, como

os preparados com compatibilizantes de diferentes características (teor de graftização e índice de fluidez), a taxa de absorção de água aumenta com o aumento na quantidade de serragem no material, o que pode ser explicado pelo fato da serragem ser um material altamente hidrofílico. No caso dos compósitos preparados com F5, essa mudança no gráfico em relação aos outros materiais pode ser explicada pela diferença entre a quantidade de serragem agregada e a quantidade pretendida, que foi comprovada pela comparação entre as densidades experimentais e teóricas desses compósitos. Outra característica importante obtida dos resultados é o fato que os compósitos produzidos com as amostras de PPMA com os maiores índices de fluidez (F5 e F7) terem apresentados as menores taxas de absorção de água. Isso se deve ao fato de que o aumento no índice de fluidez do compatibilizante aumenta sua molhabilidade, resultando em melhor revestimento das fibras e menor exposição ao ambiente.

6.9 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

6.9.1 Micrografias da serragem

A morfologia das fibras utilizadas pode ser vista pela análise microscópica na figura 30, onde as fibras têm tamanho e formas diferentes (figura 30 (a)) e a superfície da fibra é semelhante ao observado em outras fibras de lignocelulose (figura 30 (b)), isto é, mostrando os canais longitudinais com defeitos na superfície. A figura 30 (c) é a seção transversal de uma fibra mostrando a estrutura celular que revela uma parede celular grossa e grande lumen de forma irregular, não tão comumente observada em outras fibras lignocelulósicas, como bagaço de cana de açúcar, sisal e curauá (SATYANARAYANA et al, 2007).

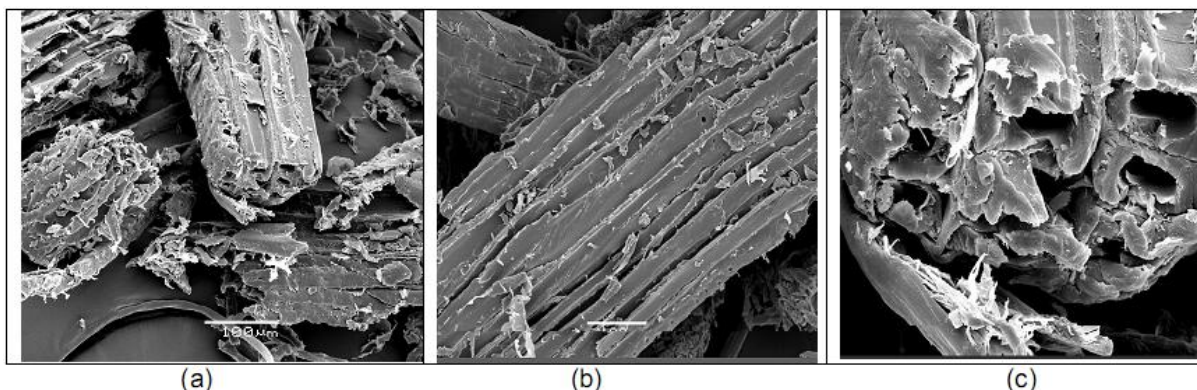


FIGURA 30 - Morfologia de fibras de madeira: (a) A distribuição de tamanho diferente de fibra (x200), (b) estrutura de superfície da fibra (200), (c) Seção transversal de uma fibra mostrando a estrutura celular (1000).

6.9.2 Micrografias dos compósitos

As figuras 31 e 32 mostram a região de fratura do ensaio de tração de duas amostras de compósitos, uma preparada sem compatibilizante (figura 31) e outra preparada com PPMA (figura 32).

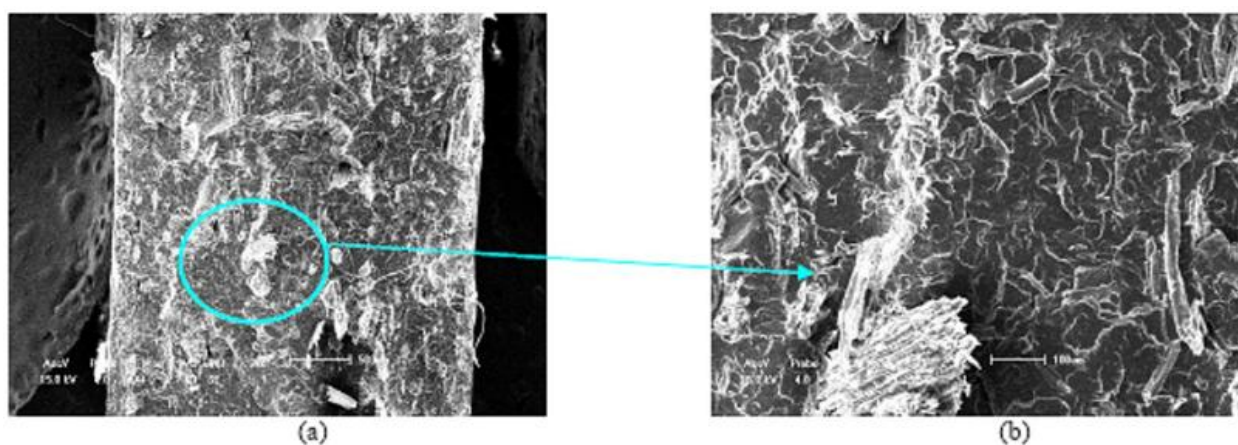


FIGURA 31 - MEV de compósito sem reforço de PPMA. (a) 44x ;(b) 200x.

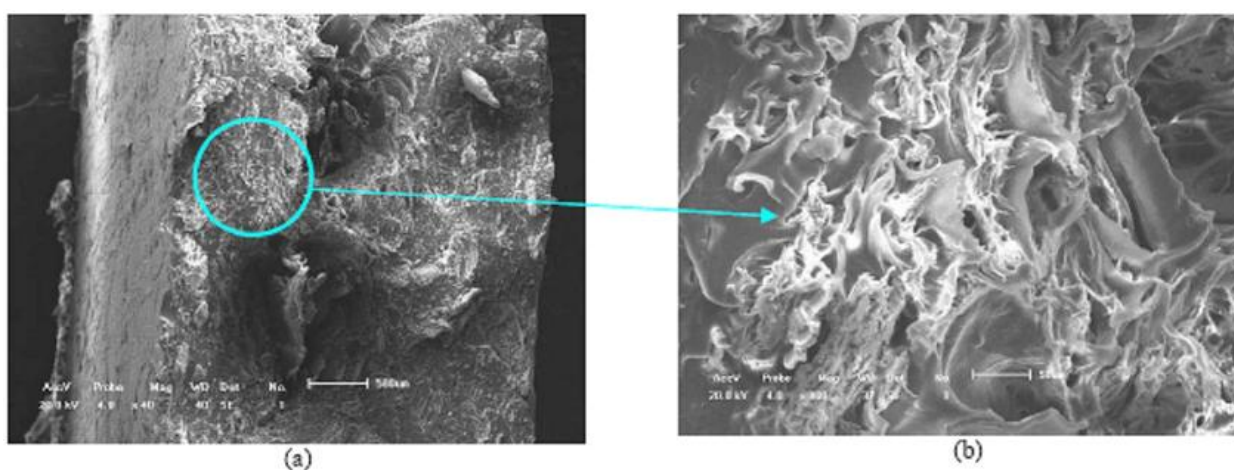


FIGURA 32 - MEV de compósito com reforço de PPMA. (a) 44x ;(b) 200x.

Na figura 31, observa-se que ocorre uma distribuição de fibras não homogênea na matriz com pedaços de fibras aparentemente soltos, o que demonstra que a serragem dispersa na matriz não teve aderência e dispersão suficientes para promover reforço, devido ao fato das fibras estarem se desprendendo do compósito após o ensaio de tração. Enquanto isso, a região de fratura do compósito preparado com compatibilizante tem um aspecto muito mais homogêneo (figura 32), sendo que não foi verificado desprendimento de fibras resultante do ensaio de tração, o que demonstra sinais de boa aderência e adequada dispersão de fibras, essenciais para que haja reforço mecânico. A partir dos ensaios de microscopia eletrônica, pode-se afirmar que as micrografias revelam informações importantes referentes à estrutura dos materiais compósitos, podendo ser correlacionadas com sua resistência mecânica

7 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, podem-se tirar as seguintes conclusões:

- O revestimento das fibras na produção de compósitos PP/serragem é fundamental para promover a dispersão e aderência das fibras na matriz PP/PPMA, e assim promover reforço mecânico.
- O uso de PPMA para maior aderência da serragem na matriz demonstrou ser eficiente como reforço mecânico em compósitos PP/serragem.
- O índice de fluidez superior nas amostras de PPMA é um fator determinante para boas propriedades mecânicas dos compósitos PP/serragem. Entretanto, quando o índice de fluidez é muito alto, o material compósito perde a resistência mínima necessária para atuar na dissipação de energia, tornando-se mais suscetível a ruptura por impacto.
- O processo de degradação controlada do PPMA e diminuição do seu peso molecular gerados em consequência da extrusão reativa, quando em quantidades ideais, geram como consequência um aumento na resistência ao impacto dos compósitos.
- Os compósitos produzidos com F5 (índice de fluidez de 27,8 g/10 min) tiveram melhores resultados ao impacto que os compósitos produzidos com F7 (índice de fluidez de 149,85 g/10 min), os quais obtiveram melhores resultados com relação à resistência a tração e flexão.
- O teor de graftização nas amostras de PPMA também demonstrou ser um fator determinante nas propriedades mecânicas dos compósitos, entretanto, se o índice de fluidez do PPMA for baixo, o efeito de reforço é comprometido devido à dificuldade de dispersão e aderência das fibras na matriz.

- O alto índice de fluidez nas amostras de PPMA demonstrou ser um fator favorável contra a absorção de água pelos materiais compósitos, cujos resultados dos ensaios apresentaram menores quantidades de água absorvida pelos compósitos preparados com as amostras de maiores índices de fluidez (F5 e F7). Esse fato pode ser atribuído à menor exposição ambiental das fibras que tiveram melhor recobrimento por parte do PPMA.
- As micrografias feitas em compósitos produzidos com e sem compatibilizante mostram diferenças estruturais na região de fratura resultante dos ensaios de tração de ambos, sendo visível a maior homogeneidade e melhor aderência das fibras do material produzido com PPMA.

As conclusões desse trabalho foram obtidas de materiais compósitos produzidos em uma extrusora monorosca com razão $L/D=30$, sendo válido lembrar que em um equipamento diferente com maior tamanho de rosca ou de rosca dupla poderia haver certas mudanças nos resultados, como por exemplo a não necessidade de recobrimento de fibras na produção dos compósitos. Entretanto, essa é uma questão para outro estudo.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS

Para trabalhos futuros, algumas sugestões de estudo são:

- Testar maior quantidade de serragem através de uma extrusora com maior capacidade de carga.
- Otimizar a quantidade de amostra de PPMA que promova melhor reforço mecânico.
- Otimizar a composição do compósito visando encontrar um material com uma alta resistência a tração, e que ao mesmo tempo sua resistência ao impacto não seja muito comprometida devido a fragilidade causada pelo aumento no índice de fluidez do compatibilizante.
- Reciclar o material compósito com melhores propriedades mecânicas em sucessivas extrusões, visando valorizar ainda mais o material compósito e determinando a vida útil do material através de sua reutilização.
- Comparar a queda nas propriedades mecânicas do polipropileno puro em relação ao compósito otimizado através de sucessivas reciclagens de ambos.
- Medir o tamanho dos esferulitos das diferentes amostras de PPMA, com variados índices de fluidez para verificar sua atuação na resistência ao impacto dos compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário Estatístico da ABRAF**, 2009.

ADHIKARY, K. B.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with *Pinus radiata* sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, p. 190–198, 2008.

ASTM D 570 – 98. **Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. ASTM

ASTM D 790 – 00. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. ASTM

ASTM D 2395 – 93. **Standards Test Methods for Specific Gravity of Wood and Wood-Base Materials**. ASTM

AZIZI, H.; GHASEMI, I. Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation. **Polymer Testing**, vol. 23, p. 137–143, 2004.

BILLON, N.; HAUDIN, J.M. **J. Therm. Analysis**, vol. 42, p. 679, 1994.

BILLON, N.; MAGNET, C.; HAUDIN, J.M.; LEFEBVRE, D. **Colloid Polymer Science**, vol. 272, p. 633, 1994.

BI-RU SHENG; BIN LI; BANG-HU XIE; WEI YANG; JIAN-MIN FENG; MING-BO YANG. Influences of molecular weight and crystalline structure on fracture behavior of controlled-rheology-polypropylene prepared by reactive extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, p. 225-232, 2008.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN J. **Composites reinforced with cellulose based fibres**, Elsevier, Universita't (GH) Kassel, december, 1998.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. Seventh Edition, John Wiley & Sons Inc., cap. 15, p. 566-567, 2007.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n. 003, p. 154-165, julho-setembro, 2003.

DA SILVA, C. A. P. Linha Redonda – um exemplo de uso racional da madeira. **Anais do 1º Congresso Internacional de Pesquisa em Design e 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design**, UNB, Brasília, 2002.

DHAKAL, H.N.; ZHANG, Z.Y.; RICHARDSON, M.O.W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology xxx (2006) xxx–xxx**, University of Portsmouth, 2006.

ECKERT, C.H. Market Opportunities for natural fibres in plastics composites. **Proceedings of the Wood-Plastic Conference**, p. 87-106, Baltimore (USA), 2000.

ENGLISH, B. Wood-Plastics Materials and Processes: A Look at Twenty Five Years of Patent Activity. **Proceedings of the Wood-Plastic Conference**, p. 60-72, Baltimore (USA), 2000.

ELVY, S. B.; DENNIS, G. R.; LOO-TECH. Effects of Coupling Agent on the Physical Properties of Wood-Polymer Composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 48, p. 365-372, 1995.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of Water Absorption in Natural Cellulosic Fibres from Wood and One-year Crops in Polypropylene Composites and Its Influence of Their Mechanical Properties, **Composites: Part A**, v. 35, p. 1267–1276, 2004.

FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 2, p. 85-87, 2007.

FORTE, C.M.; MIRANDA, S.L.M.; DUPONT, J. Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 6, Nº 3, p. 49-60, 1996.

FREITAS, L. C. **A baixa produtividade e o desperdício no processo de beneficiamento da madeira: um estudo de caso**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2000.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomers & Composites**, 4th Edition, Ed. McGraw-Hill, p. 6, 52-54, 2004.

HEE-SOO KIM; BYOUNG-HO LEE; SEUNG-WOO CHOI; SUMIN KIM; HYUN-JOONG KIM. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites: Part A**, vol. 38, p. 1473–1482, 2007.

KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites: Part A**, v. 35, p. 357–362, 2004.

KARMARKAR, A.; CHAUHAN, S.S.; MODAK, J. M.; CHANDA, M. Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. **Composites: Part A**, v. 38, p. 227–233, 2007.

KLYOSOV, A. A. **Wood-Plastic Composites**. Wiley Interscience, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, cap. 3, p. 96,98, 2007.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGRECENT, Y.S. Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 28, p. 1169 -1187, 2009.

MONEZI, C. **Apostila de Processamento de Polímeros**, 2002. Disponível no site: <http://fatec.org/v02/component/option,com_docman/task,cat_view/gid,24/>. Acesso em maio de 2011.

MUKHOPADHYAY, S.; DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSWAMY, R. Interface Behavior in Polypropylene Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, vol. 16, p. 479, 2003.

MSPC - Informações Técnicas, 2009. Disponível no site: <<http://www.mspc.eng.br/unid/par.shtml>>. Acesso em maio de 2011.

PASSAGLIA, E.; COIAL, S.; AUGIERC, S.. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 911–947, 2009.

PEREIRA, F.S.G. **Polímeros: Fundamentos científicos e Tecnológicos**. Instituto Federal de Pernambuco, Recife, Outubro, 2009.

PEREIRA, H.; GRAÇA, J.; RODRIGUES, J.C. Wood chemistry in relation to quality. **Wood quality and its biological basis**. Ed. Barnett J.R.; Jeronimidis G., CRC Press Oxford, p. 53-86, 2003.

QUIUMENTO, F. **Madeira Plástica – Um material ecológico por natureza**. Disponível no site: <<http://knol.google.com/k/madeira-pl%C3%A1stica#>>. Acesso em junho de 2011.

SANADI, A. R; CAULFIELD, D. F.; STARK, N.M.; CLEMONS, C.G. Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic polypropylene composites. **Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites**, May 26–27, 1999.

SANTOS, C. F. M. **Estudo da Aplicação de Termoplásticos no Desenvolvimento de Produtos de Elevado Desempenho Térmico**. Dissertação (Mestrado em Projeto e Fabricação de Moldes), Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Portugal.

SCHNIEWIND, A.P.; BERNDT, H. The composite nature of wood. **Wood structure and composition**. Ed: Lewin, M.; Goldstein, I.S.; Dekker, M. INC, New York. U.S.A., p. 435-476, 1991.

SHI, D.; YANG, J.; YAO, Z.; WANG, Y.; HUANG, H.; JING, W.; YIN, J.; COSTA, G. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. **Polymer**, v. 42, n.13, p. 5549-5557, 2001.

SILVA, M. E. C. M. **Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Florestais**, Apostila sobre Composição Química da Madeira, UTAD, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7th Ed., cap. 2, p. 79, LTC ed., New York, 1997.

SOUZA, R. M. ATR: Avanço da Tecnologia de Infravermelho na Análise de Materiais Plásticos. **Boletim e Desenvolvimento de Embalagens**, vol. 21, n° 3, 2009.

XU, T.; YU, J.; JIN, Z. Effects of crystalline morphology on the impact behavior of polypropylene. **Materials and Design**, vol. 22, p. 27-31, 2001.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI TEST METHODS 2004-2005.

- T257 cm-02. Sampling and preparing wood for analysis. Test Methods 2002. TAPPI Press. April 24, 2002.
- T550 om-03. Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis. Test Methods 2003. TAPPI Press. May 13, 2003.

- T203 cm-99. Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 1999.
- T204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 1997.
- T207 cm-99. Water solubility of wood and pulp. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 1999.
- T211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 2002.
- T212 om-02. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 2002.
- T222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 2002.
- T264 cm-97. Preparation of wood for chemical analysis. Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 1997.
- Useful Method 249. Delignification of unbleached pulp (Chlorine Gas Method). Test Methods 2004-2005. TAPPI Press. Atlanta USA, 1999.

TEIXEIRA, M.G.; CÉSAR, S.F. Produção de Compósito com Resíduo de Madeira no Contexto da Ecologia Industrial. **Anais do 10º “Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira”**, São Pedro - SP, 2006.

TROMBETTA, E. **Utilização de fibra natural de Pinus (Serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Fabricação), Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PG-MEC), Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.

WU, C.M.; CHEN, M.; KOCSIS, K. **J. Polymer Bulletin**, vol. 41, p. 239, 1998.